

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO	
RAD: 14-23094- -1	FECHA: 2014-04-04 19:32:19
DEP: 2020 DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES	EVE: 1 REGISTRO/DEPOSITO/CONCESION/DEPOSITO
TRA: 2 PATENTES DE INVENCION	FOLIOS: 6
ACT: 519 PRESENTACION	

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Abogado(a)/Señor(a)
LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

Asunto: Radicación: 14-23094- -1
 Trámite: 2
 Evento: 1
 Actuación: 519
 Oficio: 4418
 Folios: 6

Patente de Invención	X			Patente de Modelo de Utilidad	
Vía Nacional	X				
Vía PCT (Fase Nacional)		Capítulo I		Capítulo II	
No. Solicitud Internacional					
Fecha de Presentación Internacional					

Como resultado del Examen de Fondo realizado, con fundamento en el Artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se comunica:

1. Documentos estudiados

Descripción:	Rad. N° 14-023094-00000-0000	4/Febrero/2014
Reivindicaciones:	Rad. N° 14-023094-00000-0000	4/Febrero/2014
Dibujos:	Rad. N° 14-023094-00000-0000	4/Febrero/2014

2. Análisis de la Prioridad

Se acepta la reivindicación de Prioridad porque esta solicitud fue presentada dentro del plazo establecido (Art. 9 D 486) y su contenido técnico corresponde con el de la prioridad reivindicada.

3. Objeto de la invención

De acuerdo con lo establecido en el numeral 1.2.2.2 del Capítulo Primero del Título X de la Circular Única para efectos del examen de patentabilidad, se tendrá en cuenta la tasa pagada por el solicitante al momento de comenzar el examen para las reivindicaciones adicionales; esto es que cuando la solicitud contenga más de diez (10)

reivindicaciones y no se haya pagado la tasa complementaria, sólo se estudiarán las cubiertas por la tasa pagada. Por lo tanto se estudiarán las reivindicaciones 1 a 7.

Título de la solicitud: "Proceso de obtención de poliuretanos a partir de aceite de palma y poliuretanos obtenidos" (Ver. Pág. 4 del Rad. N° 14-023094-00000-0000).

El problema técnico planteado en la solicitud consiste en la necesidad de suministrar espumas de poliuretano a partir de materias primas renovables y con características deseables.

Para resolver este problema técnico, la solicitud en estudio proporciona un método de obtención de poliols a partir de aceite de palma, para su posterior polimerización a poliuretano.

El objeto de la presente Solicitud se relaciona con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) C08G 018/036.

4. De la Solicitud de Patente

Reivindicaciones (Art 30 D 486, Art 22 PCT)

La reivindicación 1 no es clara porque aunque es de proceso no hace referencia a las condiciones técnicas de las etapas proceso como son temperaturas, concentraciones de los reactivos empleados en las reacciones, cantidades o relaciones en dichas etapas, condiciones técnicas que pueden diferenciar la solicitud del estado de la técnica. Se sugiere realizar la corrección necesaria.

La reivindicación 1 no es clara porque los términos "*enfriar*", "*adicionar*" y "*en presencia de calor*" son generales por lo cual no permite distinguir la invención del estado de la técnica. Se sugiere sustituirlas por un término preciso o un rango concreto.

La reivindicación 3 no es clara porque el término "*temperatura ambiente*" es impreciso ya que en este caso el alcance de la protección de las reivindicaciones deja de ser precisa y no permite distinguir la invención del estado de la técnica. Se sugiere sustituirlas por un término preciso o un rango concreto.

La reivindicación 5 no es clara porque presenta una falsa dependencia a la reivindicación 1 al ser la reivindicación 5 una reivindicación de producto mientras la reivindicación 1 una reivindicación de método. Se sugiere definir el producto por sus características esenciales estructurales.

Las reivindicaciones 6 y 7 no son claras porque las expresiones "*densidad*", "*módulo de Young*" y "*esfuerzo máximo*" son parámetros del poliuretano obtenido y no deberían caracterizar el compuesto solamente por sus parámetros, si es posible definirlo de otra manera. Se sugiere definirlo por sus características esenciales estructurales.

5. Determinación del Estado de la Técnica

El estado de la técnica se determinó con base en la fecha de presentación de la solicitud nacional, es decir, el 8 de octubre de 2008.

Consultadas las fuentes de información con que se cuenta, se encontraron los siguientes documentos que anticipan el objeto de esta solicitud.

Item	Documento	Título	Fecha de Publicación
D1	Art 1 ¹	“Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol”	14/Agosto/2007
D2	Art 2 ²	“ Síntesis de poliuretanos a partir de polioles obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol”	2008
D3	EP 1006133	“Polyurethane foam, process for producing the same, and foam forming composition”	21/Noviembre/2007

El documento D1 divulga una mezcla aceite de higuera, pentaeritritol y óxido de plomo, en presencia de calor, agitación y atmósfera inerte de nitrógeno para la obtención de poliuretano. (Pág. 2077, Col. 1, Párr. 2 y Párr. 3).

El documento D2 divulga un método para la obtención de polioles a partir de aceite de palma, terbutanol, glicerol e hidróxido de sodio, y el poliuretano asociado (Pág. 3811. Col. 2, Párr. 2 y Párr. 3, Pág. 3812, Col. 1, Párr. 3 y Párr. 4).

El documento D3 divulga espumas de poliuretano con densidades de 0,100 a 1,800 g/cm³ y de 0,015 a 0,200 g/cm³ (Pág. 12, Párr. 89, Pág. 11, Párr. 77 y Párr. 79).

6. Examen de Patentabilidad (Art 14 D486)

Novedad (Art 16 D486)

La reivindicación 5 consiste en “*Poliuretano CARACTERIZADO PORQUE se obtiene por el proceso de la reivindicación 1*” (Ver Pág. 46 del Rad. N° 14-023094-00000-0000).

Comparación de las características técnicas **esenciales**, con las del Estado de la Técnica:

Características esenciales	D3
Poliuretano caracterizado porque se obtiene por el proceso de la reivindicación 1	La densidad del poliuretano esta entre 0,100 y 1,800 g/cm ³ o entre 0,015 y 0,200 g/cm ³ (Pág. 11, Párr. 77 y Párr. 79, Pág. 12, Párr. 89).

De acuerdo con la tabla anterior, las características esenciales del poliuretano de la reivindicación 5 habían sido divulgadas previamente en el documento D3, por lo tanto, la materia reivindicada no es nueva.

Adicionalmente se reitera que, las reivindicaciones 6 y 7 no mencionan características técnicas y/o características tangibles adicionales que puedan brindarle novedad al objeto de la reivindicación 5, puesto que se encuentran redactadas en términos de parámetros. En este caso llama la atención que con un mismo procedimiento se obtengan dos espumas de características diferentes.

Nivel inventivo (Art 18 D486)

La reivindicación 1 consiste en “*Proceso para la obtención de poliuretanos a partir de aceite de palma CARACTERIZADO PORQUE consta de los siguientes pasos*” (Ver Pág. 46 del Rad. N° 14-023094-00000-0000).

¹ Tanaka, et al. Bioresource technology. 2008. Vol. 99. Págs. 3810 a 3818.
² Valero, et al. Química nova. 2008. Vol 31(8). Págs. 2076 a 2082.
³ <http://www.freepatentsonline.com/EP1006133B1.html>

Comparación de las características técnicas **esenciales**, con las del Estado de la Técnica:

Características esenciales	D1	D2
Proceso para la obtención de poliuretanos a partir de aceite de palma caracterizado porque consta de los siguientes pasos	Proceso para la obtención de poliuretanos a partir de aceite de palma (Abstract).	No se menciona
a) Mezclar aceite de palma, pentaeritritol y óxido de plomo, en presencia de calor, agitación y atmósfera inerte de nitrógeno.	No se menciona	Se mezcla aceite de higuera, pentaeritritol y óxido de plomo, en presencia de calor, agitación y atmósfera inerte de nitrógeno. (Pág. 2077, Col. 1, Párr. 2).
b) Enfriar la mezcla del paso a)	Se enfria a temperatura ambiente la mezcla anterior (Pág. 3811, Col. 2, Párr. 3).	No se menciona
c) Tratar la mezcla del paso b) con n-hexano, permitiendo la formación de dos fases, agitando y liberando la presión.	Para remover el glicerol se mezcla con n-hexano y se permite separación de fases, para que por decantación se separe la fase acuosa que contiene el glicerol que no reaccionó (Pág. 3812, Col. 1, Párr. 2).	No se menciona
d) Descartar el precipitado obtenido en el paso c) el cual contiene glicerol		No se menciona
e) Someter la fase orgánica a evaporación para obtener el poliol	Se remueve lo volátil por evaporación al vacío (Pág. 3812, Col. 1, Párr. 2).	
f) Tomar el poliol obtenido y mezclarlo en una proporción 50:50 con dietilenglicol con agitación	Se mezcla el poliol con relaciones desde el 20 al 80% con respecto a la mezcla total que contiene dietilenglicol (Pág. 3812, Col. 1, Párr. 3 y Párr. 4).	No se menciona
g) Adicionar surfactante, DBTL y agua en agitación permanente	Se adiciona un 0,1% de DBTL, un 0,2% de surfactante y un 1% de agua (Pág. 3812, Col. 1, Párr. 3 y Párr. 4).	No se menciona
h) Adicionar TDI o MDI manteniendo la agitación	Se menciona MDI manteniendo la agitación (Pág. 3812, Col. 1, Párr. 3 y Párr. 4).	Se adiciona MDI agitándose durante la adición (Pág. 2077, Col. 1, Párr. 3).
i) Obtener el poliuretano	Se obtiene un poliuretano semi-rígido (Pág. 3813, Col. 2, Párr. 3).	Se obtiene el poliuretano (Pág. 2077, Col. 1, Párr. 3).

Los documentos D1 y D2 se consideran el estado de la técnica más cercano a la invención definida en la reivindicación 1, porque divulgan métodos donde se producen poliuretanos a partir de polioles, y los polioles a partir de aceites vegetales.

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y el método del documento D1 consiste en que en D1 no se menciona la obtención de poliol a partir de pentaeritritol por transesterificación.

La diferencia entre la invención, definida en la reivindicación 1 y el método del documento D2 consiste en que D2 no menciona los pasos b) a g) en donde se mencionan la remoción del glicerol con hexano en la purificación del poliol y el dietilenglicol como aditivo para la polimerización, entre otros.

El efecto técnico que logra el incluir la reacción de transesterificación de aceite de palma con pentaeritritol es el de obtener un poliol con un número de hidroxilo adecuado para la síntesis de poliuretanos rígidos o semi-rígidos de forma más eficiente.

Por lo tanto, el Problema Técnico Objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así “¿cómo obtener a partir de aceite de palma un poliol con un número de hidroxilo adecuado para la síntesis de poliuretanos rígidos o semi-rígidos de forma más eficiente?”.

Sin embargo, el empleo de una reacción de transesterificación entre un aceite natural y pentaeritritol para la obtención de polioles con un número de hidroxilo adecuado para la síntesis de poliuretanos rígidos o semi-rígidos, ya está divulgado en el documento D2 que se refiere a la obtención de espumas mediante transesterificación de aceite de ricino con pentaeritritol para la generación de polioles y su polimerización con isocianatos (Pág. 2077, Col. 1, Párr. 2, Pág. 2080, Tabla 3).

En consecuencia, una persona normalmente versada en la materia incluiría la reacción de transesterificación entre un aceite natural y pentaeritritol para la obtención de polioles mencionada el documento D2 en el procedimiento para la obtención de poliuretano de la anterioridad D1, esperando con certeza lograr el método, como la de la reivindicación 1 de la solicitud, lo cual es considerado obvio y, por lo tanto, sin altura inventiva.

Asimismo, el documento D1 divulga las características de las reivindicaciones dependientes así:

Reivindicación 3: enfriamiento de la mezcla después de la reacción hasta temperatura ambiente (Pág. 3811. Col. 2, Párr. 3).

Reivindicación 4: la evaporación del paso e) por vacío (Pág. 3812, Col. 1, Párr. 2), en donde para la persona versada en la materia una evaporación de los compuestos volátiles entre 65 y 75°C durante 2 a 3 horas no presenta un efecto significativo que pueda producir un poliol diferente al mencionado en el documento D2 pues la exposición de un poliol a esas temperaturas no genera un cambio en su estructura⁴.

Asimismo, el documento D2 divulga las características de las reivindicaciones dependientes así:

Reivindicación 2: la reacción del paso a) es a 210°C durante 2 horas (Pág. 2077, Col. 1, Párr. 2), en donde para la persona versada en la materia la reacción entre 195 y 205°C no presenta un efecto significativo que pueda producir un poliol diferente al mencionado en el documento D2 pues dichas condiciones se obtienen dentro de un procedimiento de optimización de procesos, lo cual se encuentra dentro de la práctica habitual de la persona versada en la materia que trabaje en la obtención de polioles y su posterior uso en la fabricación de poliuretanos⁵.

Puesto que las reivindicaciones dependientes 2 a 4 no mencionan características adicionales que hagan inventiva la solicitud, se considera que tales reivindicaciones tampoco tienen nivel inventivo.

7. Conclusión

Los requisitos de Patentabilidad de la presente Solicitud están afectados así:

Item	Documento	Reivindicaciones afectadas	Requisito que afecta
D1	Art 1	1, 3 y 4	Nivel inventivo
D2	Art 2	1 y 2	Nivel inventivo
D3	EP 1006133	5 a 7	Novedad

⁴ Yang, et al. Thermal analysis of soybean oil based polyols. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2009. Vol. 95 (3). (Pág. 980, Fig. 3).

⁵ Gómez R y Vázquez A. Transesterificación de esteres grasos con arilaminoalcoholes. Síntesis de mono- y diacilderivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol. Grasas y aceites. 1991. Vol. 42 (5). (Pág. 328, Col. 1, Párr. 2 a Col. 2, Párr. 2).

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta (60) días contados a partir del día siguiente de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

Se invita al solicitante se sirva indicar, si así lo considera, su renuncia al término faltante de sesenta (60) días para dar respuesta a este requerimiento y presentarla por escrito.

Finalmente, se le recuerda al solicitante que si como respuesta a este requerimiento llegara a modificar el capítulo reivindicatorio y éste contenga más de diez (10) reivindicaciones, no pagará la tasa de modificación voluntaria pero sí la correspondiente al pago por reivindicación adicional.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No. 10 de 2001.



JOSÉ LUIS SALAZAR LÓPEZ
Director de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 2014-04-08

Elaboró: Jorge Eduardo Cortazar Gomez
Revisó: Olga Ximena Benavides Salazar

THERMAL ANALYSIS OF SOYBEAN OIL BASED POLYOLS

B. Lin, L. Yang*, H. Dai, Q. Hou and L. Zhang

School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou P. R. China 510631

Soybean oil based polyols (5-OH polyol, 10-OH polyol and 15-OH polyol) were synthesised from epoxidized soybean oil. The melting peak of polyols and the relationship between melting peak and the number-average functionality of hydroxyl in polyols were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The thermal decomposition of polyols and some of their thermal properties by thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG) were also studied. The thermal stability of polyols in a nitrogen atmosphere was very close hence they had a same baseplate of triglyceride for polyols. The extrapolated onset temperature of polyols in their thermal mass loss, first step had a decreasing order: 5-OH polyol > 10-OH polyol > 15-OH polyol due to the difficulty in forming multiple elements ring of them had the same order.

The thermal behavior of polyols under non-isothermal conditions using Friedman's differential isoconversional method with different heating rates indicated that the 5-OH polyol had the lowest activation energy in thermal decomposition amongst these polyols according to the same fractional mass loss because of the weakest intramolecular oligomerization. The 15-OH polyol was prior to reach the mass loss region because the six-member ring is more stable than the three-member ring from 10-OH polyol and more easily formed.

Keywords: Friedman's analysis, polyol, soybean oil, thermal stability, thermogravimetry

Introduction

Thermogravimetry as a thermoanalytical method presents many advantages as a result of its precision, sensitivity, expeditiousness, and the small sample amount required in each experimental test. In recent years, thermal analysis has been successfully used for the determination of physical properties and the study of chemical reaction [1–8]. On the other hand, the thermogravimetry technique is useful in the investigation of the thermal stability of vegetable oils and their derivatives [9, 10].

Soybean oil based polyol which is derivative of soybean oil; its thermal stability depends on its chemical structure with a high content of hydroxyl. This property is of great practical importance in avoiding the rupture of glyceryl chain of these polyols, especially when the polyol reacts with 2,4-toluene diisocyanate (TDI), 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI), 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI) and other type of diisocyanate to produce polyurethane elastomers, foams and resins as these chemosynthesis reaction are drastic exothermic foaming reaction [11]. Soy oil based polyols of 5-OH polyol, 10-OH polyol and 15-OH polyol have some similarities in the TG and DTG curves due to the triglyceride as the same baseplate for polyols [6]. Thus, knowing the thermokinetic studies by thermogravimetry are very important in these formal

polyols. The acyl groups joined with the glyceryl short carbon chains present in the acylglyceride molecule was different in these formal polyols which would affect the detailed decomposition process [6].

Experimental

Materials

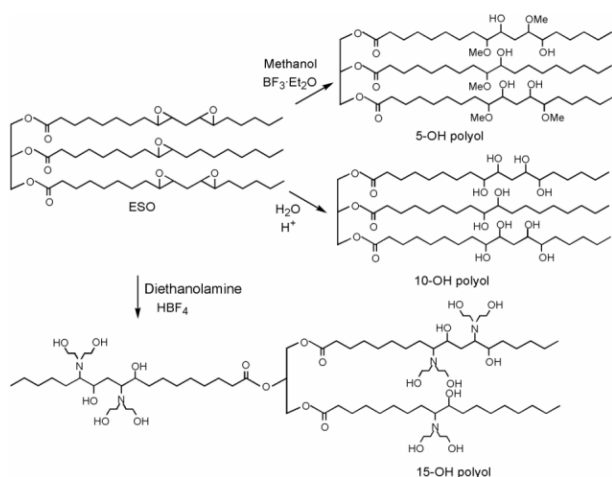
The epoxidized soybean oil (ESO) used in this research was kindly supplied by Nanhai Oil Co. Ltd. with a molecular mass of 985 (ESI-MS) and with a 4.375 mol kg⁻¹ epoxy oxygen content. Deuterated acetone (D, 99.9%) was supplied by Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, MA, USA. Diethanolamine [NH(CH₂CH₂OH)₂], methanol (CH₃OH), sulfuric acid (H₂SO₄), fluoboric acid (HBF₄), N,N-dimethylformamide (DMF), chloroform, isopropyl alcohol, potassium bromide (KBr) and sodium sulfate anhydrous (Na₂SO₄) were all analytically pure grade, and were purchased from Guangzhou Chemical Reagent Co. Ltd.

Synthesis of soy oil based polyols

Synthesis of 5-OH polyol

The definitely mass of aforementioned ESO (40.0 g) with 0.2 mass%, the BF₃·Et₂O was used as the cata-

* Author for correspondence: yanglt63@yahoo.com.cn; yanglt@scnu.edu.cn



Scheme 1 Idealized synthesis route of polyols

lyst, were both put in a four-necked reaction flask equipped with a reflux condenser and heated to the prearranged constant temperature ($40\pm 1^\circ\text{C}$) in a water bath with a mechanical stirrer for half an hour. Then 33.81 g methanol was added into the flask. Finally, the reaction mixture was heated up to $75\pm 1^\circ\text{C}$ for 6 h, at which point ammonia (30% in water, 2 mL) was added to quench the reaction. The product was washed with distilled deionised water until it was neutral to litmus and removed on a rotary evaporator with high vacuum equipment, and dried over anhydrous sodium sulfate. Finally the raw product was pressure-filtered. The product, a light-yellow viscous liquid, was isolated with a yield of 94%.

Synthesis of 10-OH polyol

The epoxy ring of ESO, when opened up under acidic conditions, will give a formal diol from each epoxy group. In a typical procedure, ESO (26.5 g) was mixed four times its mass (104 g) of 8% sulfuric acid solution in a 250 mL three-neck round-bottomed flask, fitted with a mechanical stirrer, thermometer, and reflux condenser. The sulfuric acid solution was added dropwise for 2 h and the reaction mixture was heated under reflux for 24 h while the reaction temperature was maintained at $70\pm 1^\circ\text{C}$. The product, extracted in chloroform, was then washed with distilled deionised water until neutral to litmus and dried over anhydrous sodium sulfate; finally the raw product was followed by pressure-filtered. The product, a pale yellow viscous liquid was isolated at 95% yield.

Synthesis of 15-OH polyol

For preparation of the 15-OH polyol, ESO and diethanolamine were reacted together at a reflux in the presence of isopropyl alcohol at $70\pm 1^\circ\text{C}$. In a typical procedure, ESO (25.4 g) was mixed with twice its

mass of isopropyl alcohol, with 2 g HBF_4 as the catalyst for opening reaction of epoxy ring of ESO, and a molar excess of diethanolamine (26.4 g) in a 250 mL three-neck round-bottom flask, fitted with a mechanical stirrer, thermometer, and reflux condenser. After 28 h, the isopropyl alcohol was removed from the product in a vacuum rotary evaporator. The product was separated and washed with distilled deionised water to completely remove excess diethanolamine. The raw product was dried over anhydrous sodium sulfate then pressure-filtered. A pale yellow honey product, with an isolated yield of 90% was obtained.

In all the experiments, the components of epoxidized soybean oil and the polyols were separated in a 60–120 mesh silica gel column using a solvent system consisting of toluene and varying proportions of ethyl acetate, for spectroscopic characterization. The molecular mass (MW) was determined by the method of electrospray ionization-mass spectrometry (ESI-MS, WATERS, USA) analysis; the MW of 5-OH polyol, 10-OH polyol and 15-OH polyol were 1056, 1068 and 1439, respectively.

Methods

FTIR spectra (IR Prestige-21, Shimadzu, Japan) of the prepared soybean polyols based on the oxirane cleavage by methanol, sulfuric acid and diethanolamine showed that in comparison with the spectrum of ESO, the disappearance of epoxy groups at 825, 843 cm^{-1} , the emergence of hydroxyl group at 3452 cm^{-1} , and the presence of characteristically secondary hydroxyl groups at 1098 cm^{-1} can be observed in these polyols. Otherwise, the flex vibration of the C–N single bond at 1625 cm^{-1} in 15-OH polyol differed distinctly from 10-OH polyol. These data illustrated the synthesis of polyols were feasible.

$^1\text{H-NMR}$ spectra (Varian 400 spectrometer, USA) of the polyols and the ESO samples reveal information regarding different functional groups. The epoxy protons presents in ESO normally at 3.1 ppm is largely replaced with secondary hydroxyl group and completely disappeared in polyols.

Characterization of thermoproperties

Melting points were obtained with a Netzsch DSC 200-PC differential scanning calorimeter (DSC) operating in N_2 atmosphere (20 mL min^{-1}). The DSC instrument was calibrated with an indium standard and Al was used as reference material. A sample of about 10 mg was scanned at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

The thermostability was tested by thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG) with a Netzsch STA 409 PC/PG ana-

lyzer instrument in a dynamic N₂ atmosphere (30 mL min⁻¹). About 12–14 mg of sample was placed in a platinum cell which was transferred to the detector plate, and the furnace was then heated at four heating rates (5, 10, 15 and 20°C min⁻¹).

The raw data were converted to ASCII files and kinetic analysis was carried out using an in-house program and a Netzsch thermokinetic Program (Version 4.8.1) in the calculation procedure. The corresponding kinetic parameters were computed by nonlinear regression which was the iterative calculation of the minimum sum of least squares, LSQ. For the solution of the system of differential equations, a 5th-degree Runge–Kutta method (Prince–Dormand algorithm) was employed as a subprogram tied into a hybrid regularized Gauss–Newton method.

Results and discussion

Melting points of polyols

Physical properties of the polyols were related to the structural order and the physical state of the polyols above or below the melting point [12].

DSC curves of the prepared soy polyols differed significantly from one another and the starting material ESO (Fig. 1). All polyols displayed at one of the highest melting peaks above 3.4°C; the values are listed in Table 1. Multiple peaks in these polyols and ESO were ascribed to different crystalline polymorphs that were present in soybean oil [13]. ESO displayed a double peak at -11.3 and -5.3°C. The 5-OH polyol and 10-OH polyol were still liquid at room temperature. 5-OH polyol had one melting peak at 3.4°C and 10-OH polyol two melting peaks at -8.3 and 6.5°C. Hydrogenation caused the shift of the melting points to the higher temperatures to -5.0 and 18.9°C, giving solid grease at room temperature. However, the size of the melting peak was controlled by the crystallization rate and the physical state was largely determined by hydrogen bonding. Increasing the OH content caused an increase in viscosity and an eventual transition from liquid to grease state. The highest melting had the following order in the polyols: 5-OH polyol < 10-OH polyol < 15-OH polyol, due to the content of hydrogen groups in the polyols being in the same order. In a comparison of the melting peaks of polyols from 5-OH polyol to 10-OH polyol, the shape of melting peak was more and more smooth and widened. It illustrated that the introduction of more functional hydroxyl groups into the soybean oil by the oxirane cleavage reaction with CH₃OH, H₂O and NH(CH₂CH₂OH)₂ caused a shift and deformation of the melting peak. Hydroxyl groups were introduced in this chemosynthesis reac-

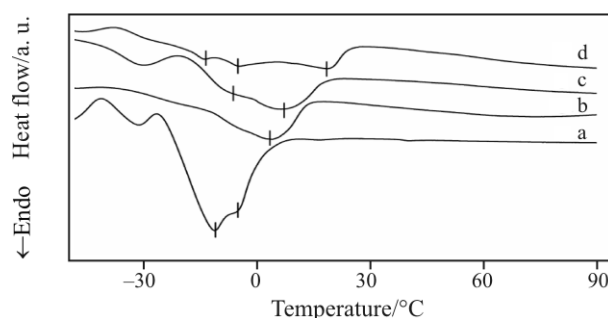


Fig. 1 DSC curves of soy based polyols; a – ESO; b – 5-OH polyol; c – 10-OH polyol; d – 15-OH polyol

Table 1 Melting point of ESO and polyols

Peak	<i>T</i> /°C			
	ESO	5-OH	10-OH	15-OH
1	-11.3	3.4	-8.3	-14.3
2	-5.3	–	6.5	-5.0
3	–	–	–	18.9

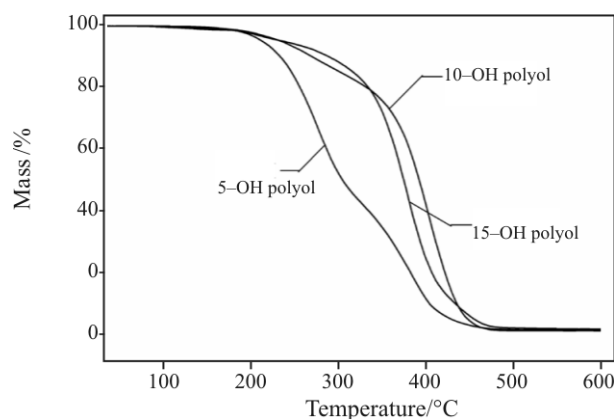


Fig. 2 TG profiles of polyols at 10°C min⁻¹ under nitrogen atmosphere

tion and eventually resulted in different number-average functionality of hydroxyl in the resultant polyol [12].

Thermostability of polyols

The TG profile of thermal decomposition progresses for three polyols is shown in Fig. 2 and the more detailed and more exact thermal decomposition progresses, DTG curves, are shown in Fig. 3. A summary of the TG results for the three polyols under nitrogen atmosphere is showed in Table 2. It could be seen that the stabilities are similar to each other under nitrogen atmosphere. However, the more hydroxyl in the formal polyols, the higher the stability is. This could also be explained by the higher hydroxyl equivalents of the polyols.

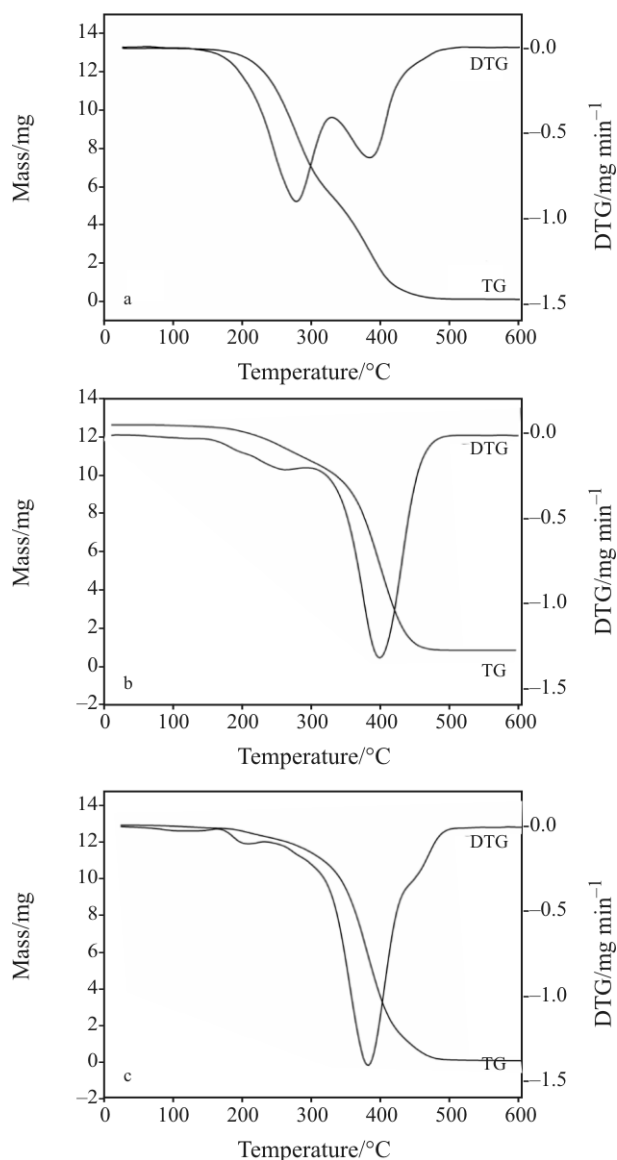


Fig. 3 TG and DTG curves obtained using a heating rate of $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under dynamic nitrogen atmosphere with a flow rate of 30 mL min^{-1} ; a – 5-OH polyol, b – 10-OH polyol, c – 15-OH polyol

TG curves corresponding to the three studied compounds exhibit some common characteristics and the data are shown in Table 2:

- An insignificant mass loss below 150°C due to the humidity or the reaction reagent from the chemosynthesis of these polyols which is unimportant for our further discussion.
- The first mass loss step corresponds to the loss of water from hydroxyl groups and part fatty carbon chains for formal 5-OH polyol and 10-OH polyol and only water from hydroxyl for the 15-OH polyol.
- The second mass loss step corresponds to the loss of fatty carbon chains with three-membered ring for 5-OH polyol and 10-OH polyol and corresponding to the loss of fatty carbon chains with more stability six-membered ring.
- The 15-OH polyol has the third mass loss step which corresponds to the loss of higher decomposition temperature of nitrile and the other ones have not this mass loss step.

At the beginning of the polyol decomposition, slight mass loss was noticed (Fig. 3), which could be the result of the remains of the reagent adsorbed from the chemosynthesis of these polyols.

As can be seen from TG curve and more precisely from DTG curve of 5-OH polyol (Fig. 3a), the extrapolated onset temperature is 233.4°C and also presenting a less sharp DTG peak at 380°C in the second mass loss step from 324 to 512°C , due to the burnout of the residual carbonaceous material of the previous step.

The 10-OH polyol presents a different behavior during its first thermal decomposition step, which occurs from 150 to 316°C . The lower extrapolated onset temperature is 218.4°C and a distinctly lower DTG peak occurs at 265°C contrasting with the same decomposition step of the 5-OH polyol, because of its molecular structure in the polyol. However, the second decomposition mass loss step present a more homogeneous mass loss DTG peak than the other

Table 2 TG results for three polyols under nitrogen atmosphere when $\beta=10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

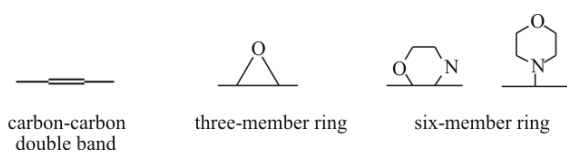
Project	5-OH polyol	10-OH polyol	15-OH polyol
Onset $T/^{\circ}\text{C}$	233.4	218.4	186.8
Primary region $T/^{\circ}\text{C}$	160–324	150–316	163–233
Primary mass loss/%	45.45	16.72	3.56
Secondary region $T/^{\circ}\text{C}$	324–512	316–509	233–425
Secondary mass loss/%	41.83	82.24	83.59
Tertiary region $T/^{\circ}\text{C}$	–	–	425–512
Tertiary mass loss/%	–	–	10.37
Residue at $600^{\circ}\text{C}/\%$	0.56	0.39	0.94

polyols, as can be seen in the DTG curve (Fig. 3b). Its similar behavior to the other ones occurs because of the combustion of the carbonaceous residue.

The thermal decomposition of 15-OH polyol displays a different mass loss course showing three mass loss steps (Fig. 3c). The extrapolated onset temperature is 186.8°C and a sharpest DTG peak can be noticed at 378°C. The additional mass loss step occurs from 425 to 512°C and also presents a blurry DTG peak about 455°C. It is due to the introduction of nitrogen element into the 15-OH polyol caused the polyol has the function of higher thermal resistance. As a result the nitride from the second mass loss step decomposes in the last mass loss step.

It can be concluded that the onset temperature of the formal polyols decreases in the following order: 5-OH polyol > 10-OH polyol > 15-OH polyol in the first mass loss region.

The higher the onset temperature of decomposition of the polyol, the higher its thermal stability is. This property is of significant practical importance, especially when the polyols react with TDI, MDI, HDI and other type of diisocyanate to manufacture any useful polyurethane elastomer, in order to avoid the rupture of glyceryl chain of these formal polyols due to drastic exothermic reactions. The decomposition of the 5-OH polyol hydroxyl into water is difficult, but 10-OH polyols easier forms water from hydroxyl. 15-OH polyols are the most easily translated hydroxyl into water. It appears that the higher amounts of hydroxyl in the polyols can increase the thermal stability of these polyols and shift the process of mass loss toward higher temperatures. The hydroxyl in the 5-OH polyol can translate into carbon double bond (C=C) and 10-OH polyol can translate into a less stable three-membered ring (Scheme 2). The probability of the hydroxyl in the 10-OH polyol translating into a three-member ring is larger than for the 5-OH polyol once it has twice the number of hydroxyl. In the 15-OH polyol, the adjacent hydroxyl can easily translate into two different forms of more stable six-member rings (Scheme 2) during the first mass loss step. Consequently, the mass loss measured by TG shifted to somewhat higher temperatures in the secondary region of mass loss for these polyols. Taking the stability and probability of the ring being changed from the hydroxyl in different polyols into



Scheme 2 Part structure of the fatty acid carbon chains during degradation

account, the thermal stability decreases in the following order: 15-OH polyol > 10-OH polyol > 5-OH polyol in the first mass loss steps.

Kinetic analysis of polyols

The kinetic study should be run above 150°C to ensure total vaporization of water from the atmosphere or reactants.

The kinetic decomposition of the polyols was analyzed with a non-isothermal technique. Friedman developed a differential isoconversional method whereby the activation energy for a mass loss process could be determined using Eq. (3) for the three formal polyols [14, 15]:

$$\lg\left(\frac{\beta d\alpha}{dT}\right) = \lg[AF(\alpha)] - \frac{E}{2.303RT} \quad (1)$$

and

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\beta d\alpha}{dT} \quad (2)$$

then

$$\lg\left(\frac{dx}{dt}\right) = \lg[AF(\alpha)] - \frac{E}{2.303RT} \quad (3)$$

where β is the heating rate, T is the temperature, t is the time, R is the gas constant, α is the conversion degree, A is the pre-exponential factor and E is the activation energy in sense of Arrhenius equation. The slope of the straight line obtained by plotting $\lg(dx/dt)$ vs. $1/T$ at any level of same conversion degree can be used to calculate the activation energy for the mass loss process of formal polyols under nitrogen atmosphere. A typical $\lg(dx/dt)$ vs. $1/T$ plot calculated for the three formal polyols under nitrogen atmosphere is shown in Fig. 4.

The activation energy (E) of the polyol sample by the Friedman's analyses during the thermal degradation under nitrogen atmosphere is shown as Fig. 5. As can be seen from the thermal decomposition of 5-OH polyol, the activation energy is the lowest according to the appointed conversion degree in the three polyols. It shows that the 5-OH polyol has the lowest stability during thermal decomposition. A turning point is found to be at 332.2°C which is due to the three-member ring begins to rupture according to the 60% mass loss and then an approximate energy flat is come to appear with the reposeful decomposition.

The activation energy of 10-OH polyol slowly increases and ends at 316°C relating to 17.37% mass loss. The water from intramolecular reaction of adjacent hydroxyl of the 10-OH polyol disappears and part fatty carbon chains partly rupture in the first mass loss step. The activation energy is 165 kJ mol⁻¹ is related

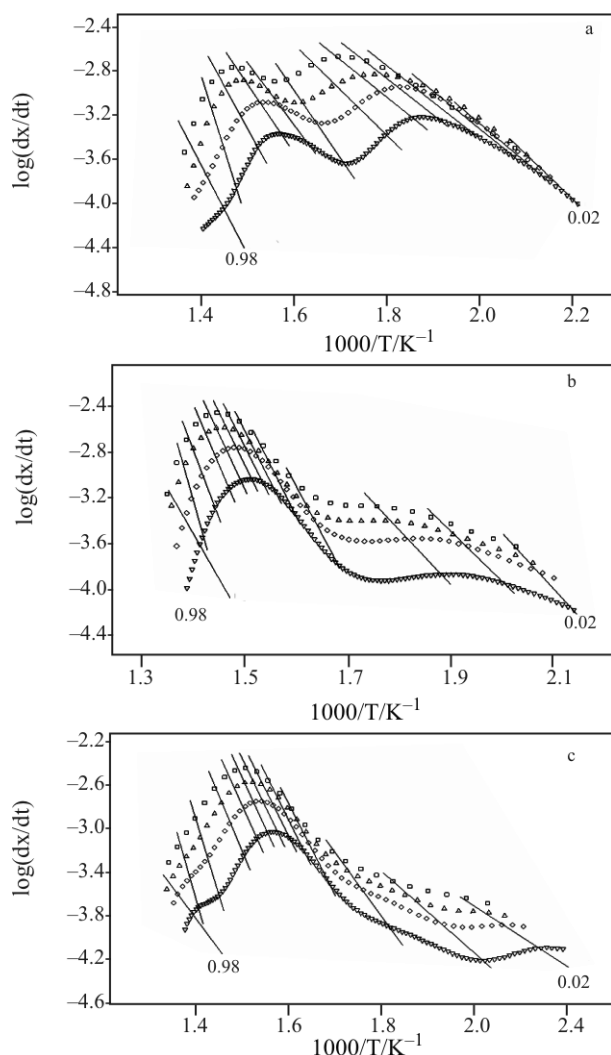


Fig. 4 Friedman's analyses of: a – 5-OH polyol; b – 10-OH polyol; c – 15-OH polyol

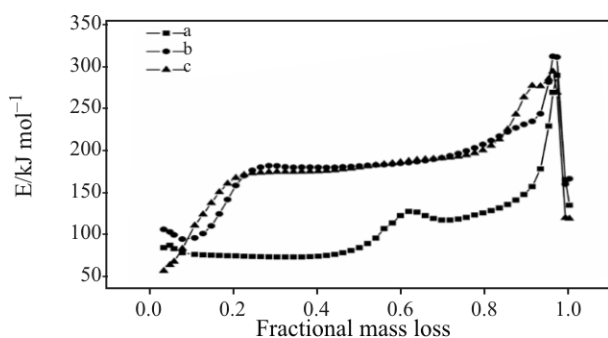


Fig. 5 Activation energy plotted from Friedman's analyses: a – 5-OH polyol; b – 10-OH polyol; c – 15-OH polyol

to 19 mass% loss and is the beginning of three-member ring rupture. There is an energy plateau at the temperature of 509°C till the three-member ring from the adjacent hydroxyl and fatty carbon chains decompose completely in the secondary mass loss.

The activation energy of degradation process of 15-OH polyol is similar to the 10-OH polyol, but the mass loss due to the disappearance of water from intramolecular reaction of adjacent hydroxyl is slightly prior to arrive because the six-member ring is more stable than three-member ring from 10-OH polyol. There is also a lesser turning point due to the appearance of the higher decomposition temperature of nitride.

Conclusions

- Higher number-average functionality of hydroxyl in polyols cause the melting peaks to shift to higher temperatures and the shape of melting peaks to become smoother and wider, due to oligomerization.
- The thermal stability in an increasing order is: 5-OH polyol < 10-OH polyol < 15-OH polyol in the first mass loss steps because the extrapolated onset temperature of the polyols had the same order.
- The 5-OH polyol and 10-OH polyol had two mass loss steps but 15-OH polyol has an additional mass loss step because of the appearance of nitride at the higher decomposition temperature from the second mass loss step.
- The 15-OH polyol was prior to arrive at the mass loss region contrasted with the other samples because it had the highest stability and probability of the ring changed from the adjacent hydroxyl in the glyceride molecule.

Acknowledgements

This paper is part of a project supported by Natural Science Foundation of Guangdong Province (No. 06025028).

References

- 1 V. Logvinenko, V. Drebuschak, D. Pinakov and G. Chekhova, *J. Therm. Anal. Cal.*, 90 (2007) 23.
- 2 S. Y. Jung and H. Yoshida, *J. Therm. Anal. Cal.*, 89 (2007) 681.
- 3 M. Day, A. V. Nawaby and X. Liao, *J. Therm. Anal. Cal.*, 86 (2006) 623.
- 4 E. Rudnik, G. Matuschek, N. Milanov and A. Kettrup, *J. Therm. Anal. Cal.*, 85 (2006) 267.
- 5 L. Wachowski and M. Hofman, *J. Therm. Anal. Cal.*, 83 (2006) 379.
- 6 C. C. Garcia, P. I. B. M. Franco, T. O. Zuppa, N. R. Antoniosi Filho and M. I. G. Leles, *J. Therm. Anal. Cal.*, 87 (2007) 645.
- 7 J. Dweck and M. S. Sampaio, *J. Therm. Anal. Cal.*, 75 (2004) 385.

- 8 J. C. O. Santos, I. M. G. Santos and M. M. Conceicao, S. L. Porto, M. F. S. Trindade, A. G. Souza, S. Prasad, V. J. Fernandes Jr. and A. S. Arauo, *J. Therm. Anal. Cal.*, 75 (2004) 283.
- 9 J. Magoshi, M. A. Becker, Z. Han and S. Nakamura, *J. Therm. Anal. Cal.*, 70 (2002) 833.
- 10 B. Kowalski, *Thermochim. Acta*, 184 (2001) 49.
- 11 A. Guo, Y. Cho and Z. S. Petrovic, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 38 (2000) 3900.
- 12 A. Zlatanic, Z. S. Petrovic and K. Dusek, *J. Biomacromol.*, 3 (2002) 1048.
- 13 G. L. Hasenhuette, Kirk, Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*. R. E. Kirk, D. F. Othmer, J. I. Kroschwitz and M. Howe-Grant, Eds, Wiley, New York 1994.
- 14 H. L. Friedman, *J. Polym. Sci.*, 6C (1965) 183.
- 15 T. Vlase, Gabriela Vlase and N. Doca, *J. Therm. Anal. Cal.*, 80 (2005) 207.

Received: December 13, 2007

Accepted: May 28, 2008

OnlineFirst: August 15, 2008

DOI: 10.1007/s10973-007-8929-3

Copyright of *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry* is the property of Springer Science & Business Media B.V. and its content may not be copied or emailed to multiple sites or posted to a listserv without the copyright holder's express written permission. However, users may print, download, or email articles for individual use.

INVESTIGACION

Transesterificación de ésteres grasos con arilaminoalcoholes. Síntesis de mono- y diacilderivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol.

Por R. Gómez Gómez (1) y A. Vázquez Roncero (2).

(1) Departamento de Química. Universidad de Castilla-La Mancha.
Escuela de Ingeniería Técnica Agrícola de Ciudad Real.

(2) Instituto de la Grasa y sus Derivados (C.S.I.C.). 41012-Sevilla.

RESUMEN

Transesterificación de ésteres grasos con arilaminoalcoholes. Síntesis de mono- y diacilderivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol.

En el presente trabajo se ha abordado la síntesis de los acilderivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol por transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con 3-fenilamino-1,2-propanodiol utilizando metóxido sódico como catalizador. La reacción se lleva a cabo bajo presión reducida y agitación mecánica.

Se ha estudiado la influencia de la temperatura, relación molar de los reactivos, tiempo y concentración de catalizador sobre el rendimiento de la reacción. El rendimiento aumenta con la temperatura y la concentración de éster hasta alcanzar la temperatura óptima de reacción. Esta temperatura depende de la relación molar y es de 140 °C para las relaciones molares éster: 3-fenilamino-1,2-propanodiol (1:1) y (2:1) y de 120 °C para (4:1).

La composición de la mezcla de reacción se evalúa mediante la relación mono-/di-. Esta relación disminuye conforme aumenta la temperatura y la relación molar.

PALABRAS-CLAVE: *Esteres grasos de 3-fenilamino-1,2-propanodiol (síntesis) - Transesterificación - 3-Fenilamino-1,2-propanodiol.*

SUMMARY

Transesterification of fatty acid esters with arylaminoalcohols. Synthesis of mono- and diacyl derivatives of 3-phenylamino-1,2-propanediol.

In this paper the synthesis of acyl derivatives of 3-phenylamino-1,2-propanediol has been studied. These compounds are prepared by transesterification of fatty acids methyl esters with the amino-alcohol and sodium methoxide as catalyst. The reaction was carried out with mechanical stirring under vacuum.

The effect of temperature, molar relation of reactives, time and concentration of catalyst on the reaction yield has been investigated. Yield increases with temperature and ester concentration until the optimum reaction temperature is reached. This temperature depends on molar relation ester/aminoalcohol (140 °C for 1/1 and 2/1 values and 120 °C for 4/1 value).

The composition of reaction mixture was evaluated from the mono/di relation. This relation decreases when temperature and molar relation increase.

KEY-WORDS: *Fatty acid esters of 3-phenylamino-1,2-pro-*

panediol (synthesis) - 3-Phenylamino-1,2-propanediol - Transesterification.

1. INTRODUCCION

La transesterificación de ésteres con alcoholes, o alcoholisis, es una reacción frecuentemente utilizada tanto para la obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos, por metanolisis de los triglicéridos, como para la preparación de mezclas de glicéridos parciales (mono- y diglicéridos) por transesterificación de las grasas con glicerina. También la transesterificación de ésteres metílicos o de triglicéridos con polialcoholes superiores (pentaeritritol, azúcares) ha resultado ser un método muy conveniente para la síntesis de ácidos grasos con alcoholes polivalentes.

Por ello, estas reacciones de transesterificación han sido ampliamente estudiadas desde un punto de vista tanto práctico como teórico. Así, uno de los trabajos más recientes, de Bannon et al. (1), se ocupa de la discusión del mecanismo de la transesterificación de los triglicéridos con metanol, con el fin de establecer las condiciones óptimas de preparación de los ésteres metílicos de los ácidos grasos para su posterior análisis por cromatografía gaseosa. Igualmente existen numerosas publicaciones sobre la producción industrial por alcoholisis de numerosos derivados de ácidos grasos de gran importancia práctica, sobre todo en la industria alimentaria (2).

En este trabajo hemos estudiado la síntesis de los mono- y diacilderivados de 3-fenilamino-1,2-propanodiol por transesterificación de los ésteres metílicos de ácidos grasos con el aminoalcohol. El 3-fenilamino-1,2-propanodiol puede considerarse como un arilaminoalcohol de estructura similar a la glicerina, pero que tiene substituido el hidroxilo del carbono 3 por un resto de anilina.

Nuestro interés por esta síntesis tiene su origen en el descubrimiento de la presencia de mono- y diésteres de ácidos grasos del fenilamino-propanodiol en numerosas muestras de aceites relacionadas con el llamado "síndrome del aceite tóxico" (3). Ello nos movió a tratar de obtener por síntesis estos insólitos derivados de la anilina, con el fin de comprobar su estructura y de disponer de cantidades suficientes para ensayar su toxicidad. Esta síntesis se consiguió de forma eficaz y en condiciones suaves, por transesterificación de ésteres grasos con el aminoalcohol, en presencia de cantidades catalíticas de metóxido sódico (4) (5).

Dentro de la bibliografía consultada, los trabajos que más se aproximan a nuestro caso y que, por lo tanto, pueden servirnos de referencia, son los relativos a la transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con la glicerina, con objeto de preparar monoglicéridos para la industria alimentaria. Esta glicerolisis de los ésteres metílicos es la reacción inversa de la conocida metanolisis de las grasas aunque transcurre con alguna mayor dificultad; sin embargo, su desarrollo se facilita operando a presión reducida con lo que se favorece la eliminación del metanol producido y se evita, además, una metanolisis de los productos formados.

Las primeras referencias a esta reacción son los trabajos de Feuge y Gros (6) y Gros y Feuge (7), en los que se estudia el efecto de la temperatura, la presión, la concentración inicial de

los reactivos y el tipo de catalizador (fundamentalmente básicos) sobre los resultados finales. El efecto más significativo es el de la temperatura ya que, según estos autores, el rendimiento de la reacción aumenta con la temperatura hasta alcanzar un valor máximo ("temperatura óptima de reacción"), a partir del cual el rendimiento disminuye. Posteriormente, Schmulinzon et al. (8), basándose en el trabajo anterior, estudian la glicerolisis de ésteres metílicos de ácidos grasos catalizada por metóxido sódico. Estos autores centran su trabajo en el estudio comparativo de los rendimientos y velocidades de reacción de los distintos ésteres, en función de la temperatura y de las relaciones molares empleadas.

El presente trabajo tiene por objeto estudiar la influencia de diversos factores (temperatura, tiempo, relación molar de los reactivos y concentración del catalizador), sobre la transesterificación de los ésteres metílicos con arilaminoalcoholes, en el caso concreto del oleato de metilo con el 3-fenilamino-1,2-propanodiol.

En esta reacción (ver figura 1), el fenilamino-propanodiol (I), origina en primer lugar una mezcla de 1-monoacilderivado (II) y 2-monoacilderivado (III) que, en presencia de más éster, se convierten parcialmente en el 1,2-diacilderivado del 3-fenilamino-1,2-propanodiol (IV). El producto final consiste en una mezcla en equilibrio de estos cuatro compuestos junto con el éster metílico que ha quedado sin reaccionar.

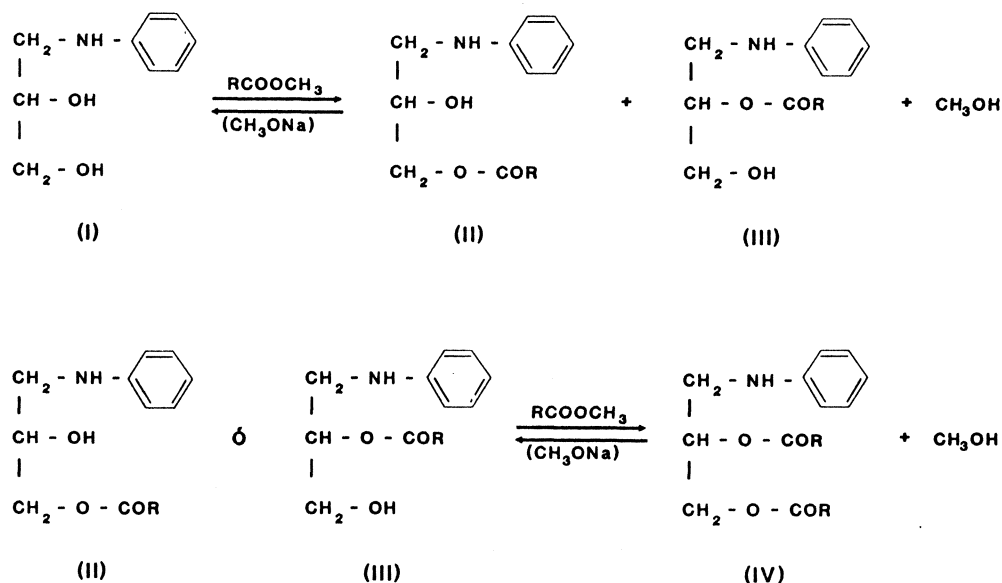


Figura 1

Transesterificación del 3-fenilamino-1,2-propanodiol con ésteres metílicos de ácidos grasos.

El proceso representado en la figura 1 es el primer ejemplo que conocemos de una transesterificación de ésteres con aminoalcoholes. Esta reacción puede tener una validez más general ya que, según hemos podido comprobar, también tiene lugar con el aminoalcohol correspondiente a la p-toluidina (5). En nuestra opinión, se abre así un camino fácil para la preparación de toda una serie de ésteres de ácidos grasos con arilaminoalcoholes que por su carácter anfifílico pueden presentar interesantes propiedades.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Material y reactivos.

- Espectrofotómetro UV/Visible, Hewlett-Packard Mod. 8450 A.
- Oleato de metilo, obtenido por esterificación de ácido oleico con metanol en medio ácido y purificado por destilación a 5 mm de Hg (9).
- Metóxido sódico, obtenido con sodio metálico y metanol absoluto, según se describe en Organic Synthesis (10).
- 3-Fenilamino-1,2-propanodiol, obtenido por reacción del 2,3-epoxi-1-propanol (glicidol) con anilina recién destilada y purificado por cromatografía líquida en columna y recristalización en benceno (4) (5).
- Eter etílico, etanol absoluto, diclorometano y ácido clorhídrico de calidad analítica o espectrofotométrica.
- p-Dimetilamino-cinamaldehído (p-DMACA), de Merck, reactivo específico de aminas aromáticas primarias y secundarias.
- Silicagel 60 GF-254 (Merck), para cromatografía en capa fina (CCF).
- Equipo para cromatografía en columna y CCF.

2.2. Reacción de transesterificación. Técnica Experimental.

La transesterificación del oleato de metilo con el aminoalcohol se realiza en presencia del metóxido sódico como catalizador. Para ello se utiliza un matraz de dos bocas, una de ellas conectada a una línea de vacío y la otra provista de un adaptador con un septum, con el fin de poder tomar muestras a diversos tiempos, mediante una jeringuilla, sin tener que modificar la presión del sis-

tema. La reacción se lleva a cabo con agitación magnética y a presión reducida (10 a 15 mm de Hg), con el fin de asegurar la completa eliminación del metanol formado durante el proceso. La temperatura de reacción se mantiene constante mediante un baño termostático de silicona.

Los reactivos, en las cantidades adecuadas, se pesan por separado y se introducen en el matraz de reacción, previamente calentado en el baño de silicona a la temperatura deseada. Inmediatamente después de introducir la muestra se conecta el sistema a la línea de vacío y se toma este tiempo como t_0 . Es importante que el tiempo empleado en esta operación sea lo más corto posible e igual en todos los ensayos, con el fin de reducir al mínimo los errores del método.

Periódicamente, a través del septum, se toman muestras de la mezcla de reacción, conservándolas a baja temperatura (-20°C), hasta el momento del análisis.

El rendimiento se determina a partir de las cantidades formadas de mono- y diácilderrivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol y se expresa como porcentaje del aminoalcohol combinado. El método analítico utilizado para cuantificar los productos formados, consiste en medir la absorbancia de los compuestos coloreados que forman con el p-DMACA (11). Como paso previo es preciso separar los componentes de la mezcla de reacción por CCF sobre gel de sílice, desarrollando con diclorometano.

2.3. Parámetros que influyen sobre el rendimiento de la reacción.

Los parámetros que influyen sobre el rendimiento de la transesterificación y que son, por lo tanto, objeto de este estudio son: la relación molar de los reactivos, la temperatura, el tiempo de reacción y la concentración del catalizador.

Los valores elegidos para el estudio de cada uno de estos factores son:

- Relación molar ésteres metílicos/aminoalcohol: (1:1), (2:1) y (4:1).
- Temperatura: 80, 120, 140 y 160 $^{\circ}\text{C}$.
- Tiempo de reacción: 20, 40, 60, 90, 120 y 300 minutos.
- Concentración del catalizador: 0.034 y 0.068 moles de metóxido sódico por mol de éster.

Los resultados de los ensayos pueden verse en la Tabla I, donde se especifica el rendimiento de la reacción en función de los diversos factores.

Además del rendimiento es importante determinar las cantidades de mono- y de diacilderivado formados en cada caso. En la Tabla II podemos ver los valores de la relación molar mono-/di-, en función de las condiciones de reacción.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Rendimiento de la reacción.

Como se ha dicho, la síntesis de acilderivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol se consigue por transesterificación de ésteres metílicos de ácidos grasos con el aminoalcohol. Esta reacción, catalizada por el metóxido sódico, es reversible, por lo que puede favorecerse el desplazamiento del equilibrio, en el sentido deseado, actuando sobre diversos parámetros.

En nuestro caso (ver Figura 1), la acilación del aminoalcohol, conlleva la producción de metanol, que es conveniente eliminar lo mejor posible, por lo que hemos trabajado con un ligero vacío (10-15 mm de Hg) y a temperaturas siempre superiores a su punto de ebullición.

Puesto que en la reacción se forman tres tipos de derivados acilados (1-monoacil-, 2-monoacil- y el diacilderivado), hemos considerado conveniente expresar el rendimiento de la reacción como el porcentaje total de arilaminoalcohol acilado, en cualquiera de estas tres formas. Esta relación se calcula a partir de los moles iniciales del aminoalcohol y del contenido en mono- y diacilderivados de las muestras, determinadas según el método analítico

Tabla I
Rendimiento de la reacción. (*)

Relación molar	Tiempo de reacción (minutos).					
	20	40	60	90	120	160
(1:1) _{80°C.}	12,52	20,95	25,97	27,60	28,09	27,27
(2:1) _{80°C.}	29,70	32,75	33,19	33,20	33,68	34,43
(4:1) _{80°C.}	31,05	32,32	33,78	34,70	35,27	38,22
(1:1) _{120°C.}	26,95	28,29	27,52	30,56	31,53	30,26
(2:1) _{120°C.}	31,31	34,62	35,36	35,40	35,51	37,93
(4:1) _{120°C.}	33,08	33,09	35,98	37,05	39,33	41,37
(1:1) _{140°C.}	34,30	38,59	41,18	42,90	44,13	47,44
(2:1) _{140°C.}	66,94	70,56	71,23	72,12	74,38	76,42
(4:1) _{140°C.}	32,24	36,69	37,36	37,77	39,05	39,03
(1:1) _{160°C.}	21,99	27,23	30,44	34,83	36,75	39,77
(2:1) _{160°C.}	26,20	32,85	32,87	33,58	33,68	34,97
(4:1) _{160°C.}	13,89	25,96	29,21	29,75	29,59	29,70

(*) Expresado en % de fenilaminopropanodiol acilado.
NB: Concentración de catalizador, 0,034 moles de CH₃ONa por mol de éster.

que hemos propuesto en un trabajo anterior (11). Previamente, en ensayos en blanco realizados con el 3-fenilamino-1,2-propanodiol (160 °C / 6 horas), hemos comprobado que este compuesto, sólo interviene en la reacción para dar sus correspondientes derivados acilados.

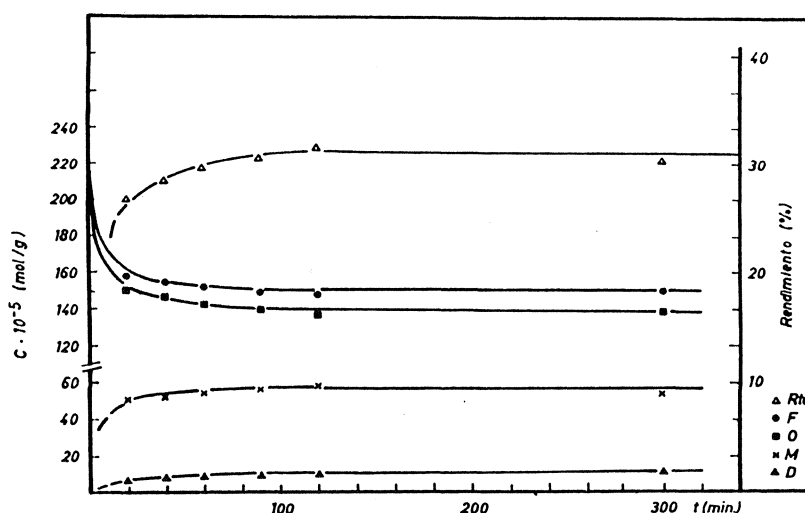


Figura 2

Rendimiento y composición total de la mezcla de reacción. Relación molar (1:1). Temperatura: 120°C.
(Rto: Rendimiento; F: Fenilaminopropanodiol; O: Oleato de metilo; M: Monoacilderivados; D: Diacilderivado).

Los resultados obtenidos (ver Tabla I), indican que la transesterificación transcurre con una velocidad de reacción relativamente alta en el período inicial (primeros 20-40 minutos), alcanzando posteriormente un grado de conversión medio alrededor del 40% que, ni en el caso óptimo, llega a alcanzar el 80%.

Un ejemplo de la evolución de todos los productos, así como del rendimiento, en función del tiempo, puede verse en la Figura 2.

3.2. Influencia de la temperatura.

La temperatura es uno de los factores que más influyen sobre las reacciones químicas y, en el caso concreto de la transesterificación entre ésteres y alcoholes, un aumento de la temperatura supone casi siempre un mayor rendimiento de la reacción. Sin embargo, si nos ceñimos a la transesterificación de ésteres de ácidos grasos con un alcohol o polialcohol, nos encontramos con que, en determinadas condiciones, aparece una "temperatura óptima de reacción", por encima de la cual el rendimiento disminuye en lugar de seguir creciendo (6) (7).

Esta anomalía también se produce en la transesterificación con aminoalcoholes, según se desprende de los resultados de nuestros ensayos que resumimos en la tabla I.

Como puede verse en esta tabla, para una relación molar de (1:1), y en los ensayos realizados a 80, 120 y 140°C, el rendimiento aumenta con la temperatura (27,27%, 30,26% y 47,44%, respectivamente). Sin embargo, al pasar de 140 a 160°C, el rendimiento baja hasta el 39,57%.

Un comportamiento similar se observa en los ensayos efectuados con una relación molar de (2:1). En este caso, el exceso de éster da lugar a una mayor velocidad inicial de la reacción, ya que el rendimiento máximo se alcanza en los primeros 20-40 minutos. El rendimiento aumenta con la temperatura hasta los 140°C (76,72%), para disminuir considerablemente a los 160°C (34,97%).

Por último, en los ensayos correspondientes a una relación molar de (4:1), se observa un aumento al pasar de 80 a 120°C (38,22% y 41,37%), pero estos rendimientos disminuyen a temperaturas superiores (39,03% y 29,70% a 140 y 160°C, respectivamente).

De estos resultados se deduce que en todos los casos estudiados se observa la existencia de una temperatura óptima de reacción, tal y como se apunta en la bibliografía para la reacción entre

ésteres y alcoholes. En nuestro caso, sin embargo, este valor óptimo no es constante, sino que depende de la relación molar de los reactivos utilizada, disminuyendo al aumentar la concentración de éster en el medio. Así, para relaciones molares iniciales de (1:1) y (2:1), esta temperatura óptima es de 140°C, y de 120°C, con una relación molar de (4:1).

3.3. Influencia de la relación molar inicial de los reactivos.

Ya nos hemos referido al carácter reversible de la transesterificación y, por consiguiente, la influencia que pueden tener las cantidades relativas de los reactivos iniciales sobre el desplazamiento de la reacción en uno u otro sentido. En nuestro caso hemos trabajado con cantidades crecientes de éster ya que, estequiométricamente, es el reactivo que interviene en mayor proporción. Además, en las condiciones de temperatura y vacío empleadas, es prácticamente completa la eliminación del metanol producido, por lo que pensamos que se ha trabajado en condiciones experimentales muy favorables para conseguir un buen rendimiento.

En primer lugar, vamos a analizar los resultados obtenidos a las temperaturas inferiores (ver Tabla I). En los ensayos realizados a 80°C, un aumento de la concentración del éster origina un aumento en los rendimientos: 27,27%, 34,43% y 38,22%, para las relaciones molares (1:1), (2:1) y (4:1), respectivamente. Resultados similares se obtienen en los ensayos a 120°C con los que se alcanzan rendimientos del 30,26%, 37,93% y 41,37%, para las correspondientes concentraciones.

Por lo tanto, para ambas temperaturas se consigue mejorar los rendimientos al aumentar la proporción de éster. Sin embargo puede observarse que, si bien se produce un aumento aceptable al pasar de la relación molar (1:1) a (2:1) -además de un notable aumento de la velocidad de reacción- al trabajar con la relación molar (4:1), con un notable aumento de la cantidad de éster, el incremento del rendimiento obtenido ya no es tan significativo.

En los ensayos a temperaturas superiores, el aumento de la concentración del éster tiene un efecto distinto. Los resultados conseguidos a 140°C, muestran que al duplicar la concentración el rendimiento aumenta considerablemente, pasando del 47,44% al 76,72%. Sin embargo, con la relación molar superior, de (4:1), el rendimiento dis-

minuye hasta el 39,03%. Este efecto negativo se potencia aún más al elevar la temperatura a 160°C. En este caso, los rendimientos obtenidos para las relaciones molares (1:1), (2:1) y (4:1) son todos mas bajos, del 39,77%, 34,97% y 29,70%, respectivamente.

3.4. Influencia de los distintos parámetros sobre la composición final de la mezcla de reacción.

La síntesis de mono- y diacilderivados del 3-fenilamino-1,2-propanodiol tiene lugar en dos etapas, como puede verse en la Figura 1. En primer lugar, se forman los monoacilderivados por reacción del alcóxido del aminoalcohol sobre el éster (1) y, posteriormente, ha de formarse el alcóxido del monoacilderivado que será el que reaccione con una nueva molécula de éster para dar el derivado diacilado. De acuerdo con este mecanismo de reacción, es previsible que la cantidad formada de monoéster (ambos isómeros), sea siempre superior a la del diacilderivado.

Para evaluar el efecto de las condiciones de reacción sobre las cantidades formadas de cada uno de los acilderivados se ha utilizado el cociente entre los moles de mono- y diacilderivados contenidos en la mezcla de reacción de cada ensayo, a tiempo final (300 minutos). Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla II.

Tabla II
Relación monoacil/diacil (en moles) a tiempo final.

Relación molar	Temperatura (°C.)			
	80	120	140	160
(1:1)	7,10	4,90	5,08	3,45
(2:1)	3,86	2,19	2,35	1,35
(4:1)	2,41	1,93	0,86	1,90

Como puede verse, prácticamente en todos los casos, este cociente es superior a la unidad, lo que indica que siempre se forma el monoéster en mayor proporción. Del examen de esta tabla se deduce que la relación mono-/di-, disminuye, tanto al aumentar la temperatura como la concentración de éster en el medio, aunque difícilmente se consigue obtener el diéster en forma mayoritaria. En realidad, podemos decir que no nos ha sido posible establecer unas condiciones experimentales en las que se forme mayoritariamente uno sólo de los derivados, en un estado de relativa pureza; al final, siempre nos encontramos con una compleja mezcla

de los distintos acilderivados, junto con cantidades importantes de éster graso y de aminoalcohol sin reaccionar.

3.5. Discusión general de los resultados.

Una vez que se ha expuesto por separado el efecto que ejercen los diversos factores estudiados, hemos creído oportuno hacer un resumen de todos los resultados obtenidos con el fin de proporcionar una visión más general de esta reacción de transesterificación de ésteres metílicos con el 3-fenilamino-1,2-propanodiol.

El rendimiento de la reacción aumenta paulatinamente con la temperatura hasta que se llega a un valor, "temperatura óptima de reacción", a partir del cual, el rendimiento empieza a disminuir. Este valor óptimo de la temperatura no es un valor fijo sino que depende de otras condiciones de la reacción, especialmente de la concentración de éster en el medio, de tal forma que esta temperatura óptima de reacción disminuye al aumentar la concentración del éster.

Esta pérdida de rendimiento cuando se trabaja a temperaturas elevadas y con un exceso considerable de éster, es debida al efecto de una reacción secundaria que compite con la de transesterificación y en la que interviene exclusivamente el éster metílico. A partir del estudio que hemos realizado sobre esta reacción secundaria, hemos podido comprobar que se trata de la conocida condensación de Claisen, entre dos moléculas del oleato de metilo, para formar el correspondiente β -cetoéster. Esta reacción precisa de un catalizador alcalino, como es el metóxido sódico, y altas temperaturas. Por lo tanto, en las condiciones más drásticas (temperatura y concentración de éster elevadas), la reacción de condensación adquiere gran importancia llegando incluso a afectar a la de transesterificación, debido al gran consumo de oleato de metilo; ello provoca la disminución del rendimiento de la alcoholisis a la que nos hemos referido varias veces en este trabajo. En una publicación posterior nos ocuparemos con más detalle de esta reacción de condensación.

El efecto de esta reacción secundaria se pone también de manifiesto en los ensayos realizados con una mayor concentración del catalizador, en los que el rendimiento de la transesterificación disminuye notablemente. Así, en dos ensayos con el doble de catalizador (0,064 mol de metóxido sódico por mol de éster) y una relación molar de reactivos de (2:1), el rendimiento mejora cuando se trabaja a 80°C (40,91% frente a 34,43%, con

la concentración normal de catalizador), pero descendiendo notablemente al operar a mayor temperatura (140°C), obteniéndose sólo un 33,29%, frente al 76,72% obtenido en esas condiciones con la mitad de catalizador.

Finalmente, el hecho de que la relación molar monoacil/diacil tenga casi siempre un valor superior a la unidad puede explicarse por el mismo motivo: la síntesis del diacilderivado requiere una mayor concentración de éster en el medio y, por lo tanto, es este producto el más afectado por la reacción de condensación.

BIBLIOGRAFIA

1. Bannon, C.D.; Breen, G.J.; Craske, J. D.; Hai, N.T.; Harper, N.L. y O'Rourke, K.L.- "Analysis of fatty acids esters with high accuracy and reliability. III. Literature review of and investigations into the development of rapid procedures for the methoxide-catalyzed methanolysis of fats and oils".- J. Chromatogr. **247** (1982) 71-89.
2. Sonntag, N.O.V.- "Fat splitting, esterification and interesterification".- En "Bailey's Industrial oils and fats products".- (Ed. D.Swern).- 4.^a Ed.- Vol. 2.- John Wiley and Sons, 1982.
3. Vázquez Roncero, A.; Maestro Durán, R.; Graciani Constante, E. y Janer del Valle, C.- "Nuevos derivados de la anilina en aceites asociados al "síndrome tóxico". I. Esteres grasos del 1,2-propanodiol-3-aminofenilo".- Grasas y Aceites **35** (1984) 15-21.
4. Vázquez Roncero, A.; Maestro Durán, R.; Janer del Valle, C.; Graciani Constante, E. y Gómez Gómez, R.- "Nuevos derivados de la anilina en aceites asociados al "síndrome tóxico". II. Síntesis de mono- y diésteres de ácidos grasos del 3-fenilamino-1,2-propanodiol".- Grasas y Aceites **36** (1985) 382-389.
5. Vázquez Roncero, A. y Gómez Gómez, R.- "Esteres grasos de 3-amilamino-1,2-propanodiol".- Grasas y Aceites **38** (1987) 87-92.
6. Feuge, R. O., y Gros, A. T.- "Modifications of vegetable oils. VII. Alkali-catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol".- J. Am Oil Chemists'Soc. **26** (1949) 97-102.
7. Gros, A. T. y Feuge, R. O.- "Modification of vegetable oils. VIII. Conversion of monoesters of peanuts oil fatty acids to triglycerides".- J. Am. Oil Chemists'Soc **26** (1949) 704-709.
8. Schmulinzon, C.; Yaron, A. y Letan, A.- "Directed glycerolysis of fatty acids methyl esters".- Riv. Ital. Sostanze Grasse **48** (1971) 168-169.
9. Gunstone, F. D.; McLaughlan, J.; Scrimgeour, Ch. M. y Watson, A. P.- Improved procedures for the isolation of pure oleic, linoleic and linolenic acids or their methyl esters from natural sources".- J. Sci. Food Agric. **27** (1976) 675-680.
10. Organic Synthesis **39** (1951) 51.
11. Gómez Gómez, R. y Vázquez Roncero, A.- "Determinación cuantitativa de ésteres grasos del 3-fenilamino-1,2-propanodiol, por espectrofotometría de absorción".- Grasas y Aceites **42** (1991) 281-285.

(Recibido: Octubre 1990)

Preparation and characterization of polyurethane foams using a palm oil-based polyol

Ryohei Tanaka^{a,*}, Shigeo Hirose^b, Hyoe Hatakeyama^c

^a Department of Biomass Chemistry, Forestry and Forest Products Research Institute, 1, Matsu-no-sato, Tsukuba, Ibaraki 305-8687, Japan

^b Research Institute for Innovation in Sustainable Chemistry, Agency of Industry and Science Technology, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

^c Graduate School of Engineering, Fukui University of Technology, 3-6-1, Gakuen, Fukui 910-8505, Japan

Received 7 February 2007; received in revised form 3 July 2007; accepted 3 July 2007

Available online 14 August 2007

Abstract

Polyurethane (PU) foams were prepared using a palm oil-based polyol (PO-p). At the first stage, palm oil was converted to monoglycerides as a new type of polyol by glycerolysis. A yield of the product reached 70% at reaction temperature of 90 °C by using an alkali catalyst and a solvent. At the second stage, PU foams were prepared from mixtures of the polyol and polyethylene glycol (PEG) or diethylene glycol (DEG) and an isocyanate compound. Characterization of the foams was carried out by thermal and mechanical analyses. The analyses showed that the chain motion of polyurethane becomes more flexible at the higher PO-p content in the whole polymer, which indicates that the monoglyceride molecules work as soft segments. The study here may lead to a development of a new type of polyurethane foams using palm oil as a raw material.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Palm oil; Glycerolysis; Monoglyceride; Polyurethane foam; Thermal analysis

1. Introduction

Palm oil (PO) is one of the most widely used plant oils in the world. It is produced from oil palm (*Elaeis guineensis*), which is grown in mass plantation in tropical countries such as Malaysia, Indonesia and Nigeria. The oil consists of triglycerides (Tri-G) and diglycerides (Di-G) and McNeill and Berger (1993) reported that 95% of the oil is Tri-G and 5% Di-G and carbons of the carboxyls are ranging 10–20 with or without double bonds. Palm oil is mainly used for food applications, but it is also used in some other industries such as soap, detergent and cosmetic production. In recent years, quite a number of research and development works have been carried out for utilizing palm oil in wide range of application, including bio-diesel fuel (Kalam and Masjuki, 2002; Mohamad and Ali, 2002).

Production of bio-based plastics and composites is thought to be one of the most important issues in the research and development for the protection of global environment (Wang et al., 2002; Yang et al., 2004). Research studies on bio-based polyurethanes have great potential in contributing to such development. In general, polyurethanes have been applied in various products such as thermal insulation and medical implants. The polymer is synthesized by a reaction of an isocyanate compound such as diphenylmethane diisocyanate (MDI) and a polyhydroxyl-containing polymer, i.e., polyol, such as polyethylene glycol (PEG). The preparation of various types of polyurethane products has been extensively studied in recent years, especially containing biomass-originated raw materials (Asano et al., 2001; Hatakeyama, 2002; Hatakeyama et al., 1998; Hatakeyama and Hatakeyama, 2004; Kurimoto et al., 2000; Kurimoto et al., 2001). Moreover, it has become clear from previous studies that the biomass-based PUs have biodegradability (Hatakeyama et al., 1995).

* Corresponding author. Tel.: +81 29 8298270; fax: +81 29 8743720.
E-mail address: ryohei@affrc.go.jp (R. Tanaka).

However, polyols for the polyurethane production are mostly derived from petrochemicals in general. Preparation of the polyurethanes from palm oil may expand the application of the oil in various areas as environment-friendly materials, because of its abundance and renewability. Moreover, it may lead to the replacement of petrochemical products by this naturally occurring plant oil.

There are several research studies of using palm oil for PU preparation (Chian and Gan, 1998; Tuan Noor Maznee et al., 2001). PO consists of mainly triglycerides (Tri-Gs), thus it is necessary to introduce hydroxyl groups to a molecule of Tri-G for urethane reaction. Siwayanan et al. (1999) have reported the preparation of polyols from PO by epoxidation for PU production. By their method, Tri-G molecules were converted to polyols by the reaction with epoxides, followed by the reaction with polyhydric alcohols.

Conversion of triglycerides to monoglycerides is an alternative method for introducing hydroxyls for palm oil, which becomes a 'palm oil-based polyols (PO-p)'. Monoglyceride (Mono-G) is a fatty acid ester of glycerol, and three main processes are widely known for its preparation: (1) glycerolysis of fats and oils with glycerol, (2) enzymatic synthesis by using lipase catalysts and (3) direct esterification of fatty acids or their alkyl esters with glycerol (Noureddini and Medikonduru, 1997). McNeill and Berger have reported a study of the enzymatic synthesis for the preparation of Mono-Gs from palm oil (McNeill and Berger, 1993). However, the glycerolysis has not been applied for palm oil to produce Mono-Gs so far.

In this paper, the first part describes the preparation of Mono-Gs from palm oil as a polyol by glycerolysis. Using this polyol (PO-p), polyurethane foams were prepared and their properties were examined in the second part of this paper.

2. Experimental procedures

The following two distinct processes are described in this section: (1) glycerolysis of palm oil for polyol preparation, and (2) preparation of polyurethane foams using the palm oil-based polyol.

2.1. Glycerolysis of palm oil for polyol preparation

2.1.1. Materials

Palm oil (PO) was kindly provided from MALPOM Industries BHD, Malaysia, as a crude grade (=CPO, crude palm oil). Glycerol, sodium hydroxide (NaOH) and *t*-butyl alcohol (*t*-BuOH) were purchased from Wako Pure Chemical Industries, LTD, Japan. Tetradecane (TD), which was used as an internal standard for the quantification, was also purchased from the Wako. PO and the chemicals were used without further purification.

It has been reported by McNeill and Berger (1993) that the carboxyl groups of palm oil consist of 45.6 wt% of $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COO}-$ (C16:0, palmitic), 36.4 wt%

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-$ (C18:1, oleic) and 10.3% $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-$ (C18:2, linoleic). Using their precise data for the carboxyls, molecular weights of the PO triglycerides and diglycerides are calculated to be 846.6 and 595.1, respectively, assuming that Tri-G and Di-G have the same carboxyl contents. Moreover, a carboxyl group is expressed as C *x*:*y* in this paper, which *x* is the number of C and *y* the number of double bonds.

2.1.2. Methods

Approximately 20 g of glycerol was placed in a 300 mL three-necked round-bottom flask, equipped with a water-cooling condenser and a thermometer. Accurately weighed PO was added to the flask at the weight ranging 10 ~ 40 g, together with 20 mL of *t*-BuOH as a solvent. Tetradecane (TD) was also accurately weighed to 0.4 g and added to the mixture as an internal standard. 0.2 g of NaOH was then dissolved into the mixture, which works as a catalyst of the glycerolysis.

Placing the flask in a mantle heater, the mixture was heated to approximately 90 °C and was kept for 2 h with continuous stirring. After the reaction completed, the flask was immediately cooled down to the room temperature (*ca.* 20 °C). Ten percent hydrochloride (HCl) (1.8 g) solution was then added to neutralize the alkali catalyst. A homogeneous mixture obtained was dark orange, which was originated from the color of β -carotene naturally contained in PO.

Transesterification of triglyceride (Tri-G) by the glycerolysis undergoes in the presence of an alkali catalyst at an elevated temperature. At this stage, the products must be monoglyceride (Mono-G) and diglyceride (Di-G). Then the Di-G does react with glycerol, resulting in the production of two Mono-Gs. Therefore, one Tri-G can be theoretically converted to 3 Mono-Gs by the glycerolysis.

Quantitative analyses of the Mono-G products were carried out by capillary gas chromatography (GC), according to AOCS (The American Oil Chemists' Society) Official Method Cd 11b-91. A prepared mixture without purification was reacted with bis-trimethylsilyl-trifluoro-acetamide (BSTFA) and trimethylchlorosilane (TMCS) for the conversion of its components to trimethylsilyl (TMS) derivatives. GC analyses of the TMS-derivatized samples were carried out by using a HP6890 GC (Agilent Technologies LTD) equipped with a flame indicator detector (FID) and a capillary column of HP-5 (crosslinked 5% PH ME siloxane).

Prior to the reacted samples, calibration curves were created for two major Mono-G products, i.e., C16:0 and C18:1 Mono-Gs, as C16:0 and C18:1 carboxyls are dominant in the composition of palm oil Tri-Gs. Standard samples of the Mono-Gs were purchased from Sigma Chemical Co. Standard solutions were prepared by dissolving a Mono-G and an internal standard of tetradecane (TD) with various weight ratios in pyridine. The Mono-G in a standard solution was TMS-derivatized as same as the reaction mixture and was analyzed by the GC. Ratios of

the peak area between the Mono-G and TD were calculated and plotted against the weight ratios of the two. Linear relationships were obtained for both C16:0 and C18:1 Mono-Gs, which were used for quantitative analysis of the Mono-Gs in the reacted mixtures.

From the quantitative analysis, the best PO/glycerol ratio was determined for the preparation of a palm oil-based polyol (PO-p), which showed the highest yield of the Mono-Gs. Then the mixture was subjected to the purification process for the removal of *t*-BuOH and unreacted glycerol. At first, the alcohol was removed by the evaporation under vacuum. Then twice a volume of *n*-hexane was added to the remained mixture in a glass container with a screw cap. The container was shaken vigorously to dissolve Mono-G products into the *n*-hexane. After leaving the mixture for overnight, the separation occurred, resulting in an *n*-hexane layer at the top and an unreacted glycerol layer at the bottom. The hexane layer was analyzed by GC and the removal rate of the unreacted glycerol was determined in comparison of the peak areas of glycerol, TD and the Mono-Gs before and after the purification process.

2.2. Preparation of polyurethane foams using the palm oil-based polyol

2.2.1. Materials

A palm oil-based polyol (PO-p) used in this section was prepared by the glycerolysis and the purification process as described in the previous section. Polyethylene glycol (PEG) having molecular weight of 200, diethylene glycol (DEG) and poly (phenylene methane) polyisocyanate (MDI polymer) was commercially obtained.

2.2.2. Methods

A polyurethane (PU) foam was prepared by mixing the PO-p with either PEG or DEG at the beginning. Then 0.1% of dibutyltin dilaurate (DBTDL), a catalyst, was added to the mixture, together with water (1%) and a surfactant (0.2%), forming a 'pre-mixture'. The content of PO-p in each pre-mixture varied between 20 and 80 wt%. Then MDI was added and the reaction was allowed to proceed at room temperature with vigorous stirring. Molecular ratio of isocyanate to hydroxyl groups (NCO/OH ratio) was kept at 1.2 for all samples.

Thermal analyses of thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) were carried out for the PU foams. A Seiko TG/DTA 220-SSC6200 and a Seiko DSC 6200 were used for TG and DSC measurements, respectively. For the TG analysis, an accurately weighed sample (approx. 7 mg) was heated from 25 to 600 °C at the rate of 20 °C/min with N₂ gas purging. The DSC measurement was carried out for a sample (accurately weight, approx. 5 mg) at heating rate of 10 °C/min between –120 and 120 °C under N₂ atmosphere.

Mechanical strengths and moduli of PU foams were determined using a Shimadzu Autograph AG-10TB,

according to JIS K7220. A foam sample was cut in a cube of 1 cm × 1 cm × 1 cm. Compressive strength and modulus of each sample were recorded for three replicates from each PU foam sample. Prior to the measurement, an accurate size and a weight were measured for the sample for calculating its density.

3. Results and discussion

3.1. Preparation of palm oil-based polyol by glycerolysis

Quantitative analysis was carried out for detecting C16:0 and C18:1 carboxyl groups converted to Mono-Gs after the reaction of glycerolysis. As mentioned previously, fatty acids of C16:0 and C18:1 carboxyls account for 45.6 and 36.4 wt%, respectively, making total 82% of the whole fatty acids from PO. When glycerolysis occurs, it seems that carboxyl groups at the C1 and C3 positions of Tri-Gs are more likely to be exchanged by OH groups, compared with the C2 position. It has been reported by Deffense that more than 80% of Tri-G has C16:0 and/or C18:1 at the C1 and/or C3 positions (Deffense, 1985). From this aspect, the quantitative analyses of Mono-G with C16:0 and C18:1 carboxyls were considered to represent the total efficiency of conversion from PO to Mono-G by the glycerolysis.

A mixture obtained by the reaction consists of glycerides (mainly Mono-Gs), unreacted glycerol and PO and *t*-BuOH, together with a trace amount of NaCl and water after the neutralization of the catalyst. GC analysis of the mixture was carried out for determining the reaction products. Assuming that there was no effect on the internal standard of TD during the glycerolysis, the amounts of C16:0 and C18:1 monoglyceride products were calculated by using the calibration curves of the standards and the amount of TD added. Results of three reaction mixtures containing different amounts of PO are given in Table 1.

The production percentage shown in the table is simply calculated by dividing total amount of C16:0 and C18:1 Mono-Gs by an initial amount of PO. Theoretically, one molecule of Tri-G reacts with two molecules of glycerol, i.e., 0.5 of (PO/glycerol) ratio, which results in the production of three Mono-Gs. However, Sample 3 in Table 1 had only reacted approximately 1%, whereas the yield was more than 70% when the glycerol added are far much in excess as Sample 1. These results show that the glycerolysis reaction does occur at reaction conditions applied in this study with the reaction efficiency dependent on the PO/glycerol ratio. On the other hand, nearly 90% of glycerol molecules are left unreacted for producing Mono-Gs at the higher yield. This suggests that an optimum condition of glycerolysis should be examined for the Mono-G production with high efficiency.

By more precise calculation, the conversion rates of the monoglycerides have been determined as molecular masses of fatty acids before and after the glycerolysis, which are

Table 1
Percentage and conversion rate of monoglycerides (Mono-Gs) produced at various PO-glycerol ratios

No.	PO used (g)	PO/glycerol molar ratio	Amount of mono-G produced (g)		Production (%)	Conversion rate (%)	
			C16:0	C18:1		C16:0	C18:1
1	10.2	0.05	3.49	3.89	72.4	60.9	86.5
2	20.0	0.1	1.06	0.945	10.0	9.35	10.7
3	40.0	0.2	0.372	0.122	1.24	1.64	0.690

also given in Table 1. The calculation was carried out as follows:

Conversion rate (%)

$$= \frac{W_{\text{Mono-G}}}{M_{\text{Mono-G}}} \times \left(\frac{W_{\text{PO}}(\text{g}) \times 0.95}{846.6} \times 3 + \frac{W_{\text{PO}}(\text{g}) \times 0.05}{595.1} \times 2 \right) \times \text{mol\% of the carboxyl in PO} \times 100 \quad (1)$$

where $W_{\text{Mono-G}}$ is the monoglyceride produced, $M_{\text{Mono-G}}$ is molecular weight of the Mono-G, W_{PO} palm oil added at the beginning. Moreover, mol% of the carboxyl in PO is 48.4 and 35.1 for C16:0 and for C18:1, respectively.

The result shows a significant difference between C16:0 Mono-G and C18:1 Mono-G, especially at a higher yield. It may arise from the difference in the position of carboxyl groups at triglyceride (Tri-G) molecules. According to Defense, 82–90% of Tri-Gs has C16:0 carboxyl group at the C1 and/or C3 and only 14–17% of them has the carboxyl at the C2 position (Defense, 1985). On the other hand, only 38–41% of Tri-Gs has C18:1 carboxyl group at the C1 and/or C3, but 59–65% at the C2. The analyses carried out in this study have determined only Mono-Gs with a carboxyl group at the C1 (or C3) position. Therefore, the higher yield of 1-Mono-G with C18:1 may be produced efficiently by the reaction between the C2-position C18:1 carboxyl groups and glycerol molecules. On the other hand, the C1-position C16:0 carboxyl groups may be slightly less reactive compared to the C18:1 or, possibly, more 2-Mono-G with C16:0 may be produced. It is necessary to have further studies to investigate the details of the glycerolysis reaction.

A monoglyceride mixture prepared at the same condition as Sample 1 in Table 1 was analyzed by GC before and after the purification. The analysis data clearly shows that the peak of glycerol becomes much smaller after the purification when compared with the peaks of tetradecane (=TD, internal standard) and the Mono-Gs. Extraction of Mono-Gs into *n*-hexane was according to the method by Corma et al. for the separation of fatty products from glycerol (Corma et al., 1998). However, the unreacted glycerol seemed to be partially solubilized in the hexane layer, so that the peak of glycerol was still detected after the purification process. Assuming that there was no loss of TD, C16:0 Mono-G and C18:1 Mono-G, unreacted glycerol in the purified product mixture was analyzed from the comparison of the peak areas between glycerol and these substances. Ratios of the peak areas were calculated from the calibration curves as given in Table 2, which Ratio 1

Table 2
Removal rate of unreacted glycerol from monoglyceride products

	Ratio of peak areas		Removal rate (%)
	Before (ratio 1)	After (ratio 2)	
Glycerol/TD	84.0	8.38	90.0
Glycerol/C16:0 Mono-G	9.66	1.02	89.4
Glycerol/C18:1 1Mono-G	8.29	0.846	89.8

TD: tetradecane; Mono-G: monoglyceride.

Removal rate (%) = $(1 - \text{Ratio2/Ratio1}) \times 100$.

expresses the ratio of the peak area of glycerol to that of a standard substance before the purification and Ratio 2 expresses the same peak area ratio after the purification. The removal rate of the glycerol was estimated from the Ratio 1 and 2.

It shows that almost 90% of unreacted glycerol has been removed by the purification procedure. There is no difference among the three standard substances, TD and Mono-Gs, which may indicate that there is no loss in the extraction of Mono-Gs and TD during the purification process. Although the removal of unreacted glycerol was not 100%, the purification of Mono-Gs by using *n*-hexane seemed to be quite effective for the production of Mono-Gs studied here. In addition, a larger scale preparation was carried out to produce the Mono-Gs from 200 g of PO and 400 g of glycerol. The removal rate of unreacted glycerol was 83–85%, calculated from the Mono-G standards. This result may indicate that the purification process employed in this study is applicable to a large scale production of Mono-Gs by palm oil glycerolysis.

3.2. Preparation and characterization of palm oil-based polyurethane foams

Polyurethane (PU) foams prepared in this study were semi-rigid type and the foams became more dark and yellowish with increasing PO-p content in the pre-mixture, probably because of the original orange colour of palm oil. Apparent densities of the PEG-contained foams were scattered between 0.05 and 0.13 g/cm³, whereas the DEG-contained foams had almost the same values of 0.06–0.07 g/cm³. It has been reported that good foam samples have the densities of ca. 0.04–0.05 g/cm³ (Hirose et al., 1994). From this viewpoint, it happened that the DEG-contained foams prepared in this study had better shapes than the foams containing PEG.

Thermal decomposition behaviour of PU foams was studied by thermogravimetry (TG). Fig. 1 shows TG curves of PEG- or DEG-contained PU foams. Each curve expresses the change in the percentage of weight residue, $(m_T/m_{20}) \times 100$, where m_T is the sample weight at temperature T and m_{20} at 20 °C (starting temperature). The curves show a multi-step decrease in this temperature range, especially with high PO-p contents. The starting temperature of the thermal decomposition (T_{di}) was determined as the temperature at which samples show a 1% weight loss. Thermal decomposition temperature (T_d) was determined as the temperature of the cross point of extrapolated baseline and tangent line in a TG curve.

T_{di} , T_d and weight residue at 500 °C were plotted against the PO-p content in the pre-mixture for the PU foams as shown in Fig. 2. For all foams, T_d decreased with increasing PO-p content, whereas T_{di} kept almost constant at ca.

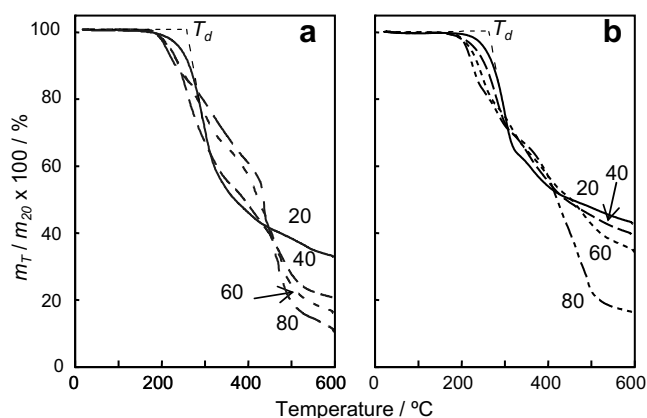


Fig. 1. TG curves of the PEG- or DEG-contained foams having various PO-p contents as indicated on each curve (%): (a) PEG; (b) DEG.

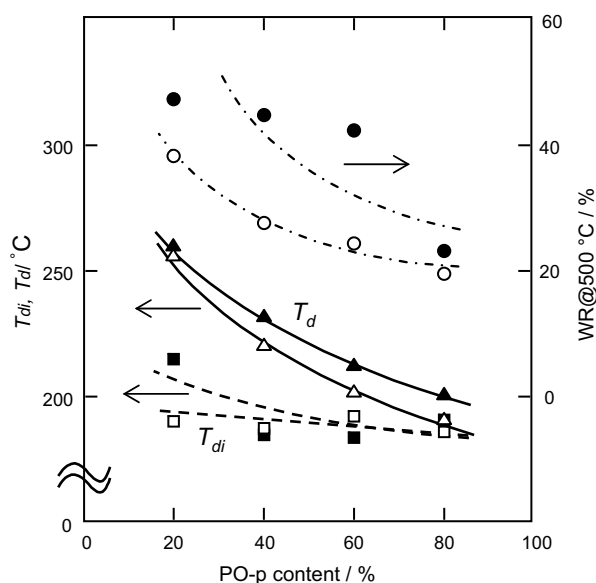


Fig. 2. Starting (T_{di}) and thermal decomposition (T_d) temperatures and weight residues (WR@500 °C) of PU foams having various PO-p content; PEG series: open symbols; DEG series: closed symbols.

200 °C for both PEG and DEG series. From a separate study, thermal degradation of PO-p itself started at very early stage of the TG analysis, i.e., below 100 °C. Kurimoto et al. showed that the degradation of PEG starts at around 200–250 °C (Kurimoto et al., 2001). Moreover, it has been studied that urethane bonds dissociate to form hydroxyl and isocyanate groups at around 250 °C (Hirose et al., 1994). According to these observations, it is considered that the dissociation of urethane bonding starts at T_{di} for all PU foams studied here, irrespective of the PO-p content. The decrease of T_d along the PO-p content, on the other hand, may be due to the introduction of thermally unstable PO-p molecules into PU structure. Therefore, T_d seems to be the decomposition temperature of the polyol molecules, either PO-p or the ethylene glycols.

For weight residue (WR) at 500 °C, the percentage decreased with increasing PO-p content for both PEG and DEG series. As same as the T_d decrease, this indicates that PU structure has become thermally unstable by introducing PO-p segments into ethylene glycol segments of PEG or DEG.

It can also be observed from Fig. 2 that T_d and WR of the DEG series seem to be higher than those of the PEG series, irrespective of PO-p content. Both DEG and PEG have two OH groups in one molecule. Molecular weight of DEG is 106 and that of PEG used in this study is 194, as commercially labelled 200. It means that 100 g of DEG has approximately 2 mols of OH groups, whereas 1 mol for PEG. When the PO-p content is expressed in wt%, total OH content must be higher for a DEG-contained sample than a PEG-contained sample at the same PO-p content. As been mentioned in Section 2.1.2, the molecular ratio of isocyanate groups to hydroxyl groups (NCO/OH) was kept constant at 1.2 for all samples studied here. Therefore, the urethane linkage between OH groups and NCO groups are more in the DEG series and less in the PEG series. Moreover, NCO groups are quite reactive, which may create additional bondings to the urethane linkage. It is also likely to happen in the DEG samples rather than the PEG samples. This may lead to the different behaviour between the both series for the thermal decomposition as shown in Fig. 2.

DSC analysis was carried out to study phase transition of PU foams. Fig. 3 shows stacked DSC curves of PU's containing PEG or DEG. As shown in the figure, two inflectional points were observed by the gap in the baseline due to glass transition (T_{g1} and T_{g2}) for each sample. T_g 's of both series were plotted against the PO-p contents as Fig. 4. The glass transition occurs as a step increase in the heat capacity (C_p) of the sample during heating, which is due to an enhancement of molecular motion in the polymer (Hatakeyama and Quinn, 1994). From each DSC curve, heat capacity difference (ΔC_p) was determined at each transition temperature, ranging 0.02 to 0.07 J/g K for T_{g1} 's and 0.11 to 0.39 for T_{g2} 's. As the ΔC_p at T_{g2} were much larger than the ΔC_p at T_{g1} , it is reasonable to consider that T_{g2} corresponds to relatively large enhancement

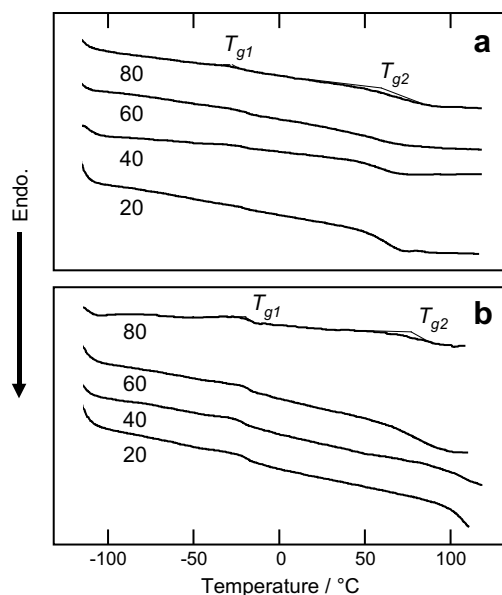


Fig. 3. DSC curves of the PEG- or DEG-containing foams having various PO-p contents as indicated on each curve (%): (a) PEG; (b) DEG.

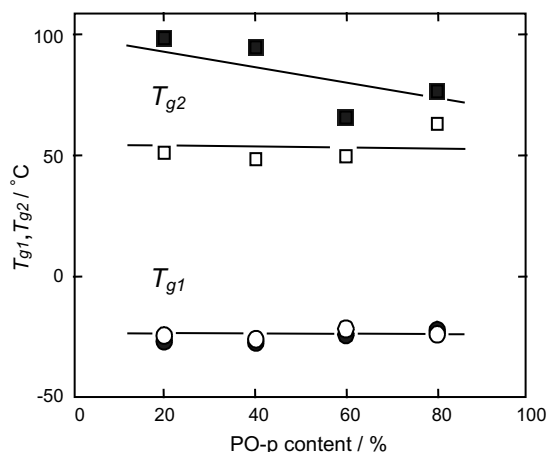


Fig. 4. Relationship between glass transition temperatures (T_{g1} and T_{g2}) and PO-p content; PEG series: open symbols; DEG series: closed symbols.

in molecular motion, whereas T_{g1} is due to rather small movement.

Glass transition at T_{g1} may be attributed to long alkyl carboxyls from the PO-p molecules. The carboxyl groups are assumed to be sticking out from the backbone formed with oxyethylene, glycerol and urethane bonds. Therefore the relaxation of the carboxyls may be independent from the backbone, which leads to constant T_{g1} for all samples.

Enhancement of molecular motion at T_{g2} , on the other hand, may be due to the backbone of PU. As PEG is originally the longer oxyethylene molecule when compared with DEG, the backbone containing PEG is more flexible than that with DEG molecules. This may result in the lower T_{g2} for the PEG series as shown in Fig. 4. However, the dependence of T_{g2} on PO-p content is not clear for both DEG and PEG series. For the DEG series, T_{g2} seems to be decreasing along the PO-p content, whereas it looks almost constant

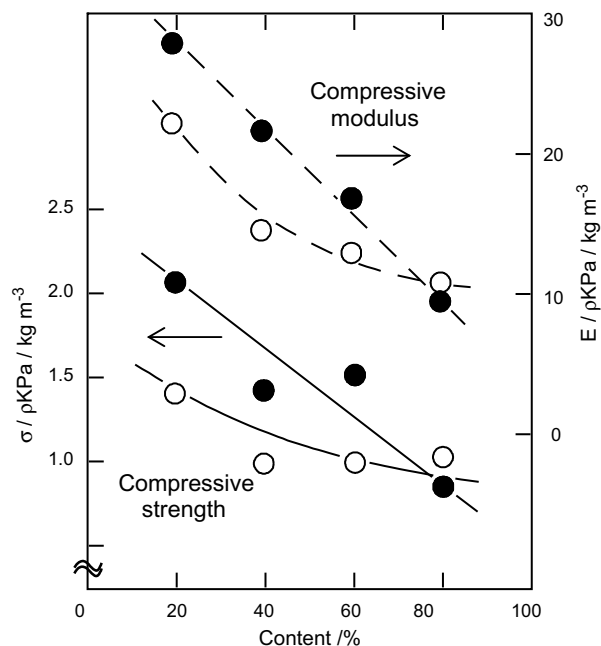


Fig. 5. Changes of compressive strength (σ/ρ) and compressive modulus (E/ρ) along PO-p content; PEG series: open symbols; DEG series: closed symbols.

for the PEG-containing PU. The difference may be related to some complicated alignment and interaction of oxyethylene and PO-p molecules, so that it is necessary to conduct further investigation on the effect of the polyol structure and T_{g2} .

Mechanical properties of the PU foams prepared in this study were also determined as shown in Fig. 5 for compressive strengths (δ) and moduli (E). Each strength or modulus was divided by the sample density (ρ), because these properties are very much dependent on the density and densities of the foam samples were so scattered, especially for the PEG series, as been mentioned previously.

The figure expresses changes of δ/ρ and E/ρ with the PO-p content in the mixtures with DEG or PEG. It is clearly shown that each parameter for both series decreases with increasing the PO-p content. It may be in good agreement with the results of DSC analysis, which suggests that the PO-p molecules work as soft segments in the PU foam. When a pressure is applied, the sample containing more soft segments may be easier to be compressed. Therefore, it reflects in the mechanical properties of the PU foams prepared in this study.

Difference between the DEG series and the PEG series may be the same reason as the phenomena observed at the thermal analyses. The main chain motion in the whole PU is more restricted for the foam containing DEG than that with PEG. So the effect of the PO-p content is the greater for the DEG series.

4. Conclusions

In this study, monoglycerides are derived from palm oil by glycerolysis at the yield of 70%, using an alkali catalyst

and a solvent. After the glycerolysis, 90% of unreacted glycerol is removed by the purification process using *n*-hexane.

Polyurethane foams are prepared using the palm oil-based polyol (PO-p), mixed with polyethlen glycol (PEG) or diethylene glycole (DEG). Chain motion of polyurethane becomes more flexible at the higher PO-p content in the polymer. Monoglyceride molecules, main components of the PO-p, work as soft segments in the whole PU because of the presence of long alkyl chains.

Acknowledgements

The authors are grateful to Dr. Tatsuko Hatakeyama of Lignocel Research Ltd. for her suggestions and critical comments on the manuscript. We also would like to thank Dr. Masahiro Funabashi of Agency of Industry and Science Technology for his help and comments on the mechanical tests.

References

- Asano, Y., Hatakeyama, H., Hirose, S., Hatakeyama, T., 2001. Preparation and physical properties of saccharide-based flexible polyurethane foams. In: Kennedy, J.F., Phillips, G.O., Williams, P.A., Hatakeyama, H. (Eds.), *Recent advances in environmentally compatible polymers*. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, pp. 241–246.
- Chian, K.S., Gan, L.H., 1998. Development of a rigid polyurethane foam from palm oil. *J. Appl. Polym. Sci.* 65, 509–515.
- Corma, A., Iborra, S., Miquel, S., Primo, J., 1998. Catalysts for the production of fine chemicals – Production of food emulsifier, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts. *J. Catal.* 173, 315–321.
- Deffense, E., 1985. Fractionation of palm oil. *J. Am. Oil Chem. Soc. (JAOCS)*. 62, 376–385.
- Hatakeyama, H., 2002. Thermal analysis of environmentally compatible polymers containing plant components in the main chain. *J. Therm. Anal. Calor.* 70, 755–795.
- Hatakeyama, T., Hatakeyama, H., 2004. *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands.
- Hatakeyama, T., Quinn, F.X., 1994. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- Hatakeyama, H., Hirose, S., Hatakeyama, T., Nakamura, K., Kobashigawa, K., Morohoshi, N., 1995. Biodegradable polyurethanes from plant components. *J. Macromol. Sci.: Pure Appl. Chem.* A32, 743–750.
- Hatakeyama, T., Tokashiki, T., Hatakeyama, H., 1998. Thermal properties of polyurethanes derived from molasses before and after biodegradation. *Macromol. Symp.* 130, 139–150.
- Hirose, S., Kobashigawa, K., Hatakeyama, H., 1994. Preparation and physical properties of polyurethanes derived from molasses. *Sen-i Gakkaishi*. 50, 538–542.
- Kalam, M.A., Masjuki, H.H., 2002. Biodiesel from palm oil – an analysis of its properties and potential. *Biomass Bioenergy* 23, 471–479.
- Kurimoto, Y., Takeda, M., Koizumi, A., Yamauchi, S., Doi, S., Tamura, Y., 2000. Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. *Bioresource Technol.* 74, 151–157.
- Kurimoto, Y., Takeda, M., Doi, S., Tamura, Y., Ono, H., 2001. Network structures and thermal properties of polyurethane films prepared from liquefied wood. *Bioresource Technol.* 77, 33–40.
- McNeill, G.P., Berger, R.G., 1993. Enzymatic glycerolysis of palm oil fractions and a palm oil based model mixture: Relationship between fatty acid composition and monoglyceride yield. *Food Biotechnol.* 7, 75–87.
- Mohamad, I.A.I-W., Ali, O.A.I-S., 2002. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into Biodiesel. *Bioresource Technology*. 85, 253–256.
- Noureddini, H., Medikonduru, V., 1997. Glycerolysis of fats and methyl esters. *J. Am. Oil Chem. Soc. (JAOCS)*. 74, 419–425.
- Siwayanan, P., Ooi, T.L., Shaari, N.Z.K., Ahmad, S., Wiese, D., Chua, M.C., 1999. Recent development in palm-based polyols. In: *Proceedings of the 1999 PORIM International Palm Oil Congress (Oleochemicals)*. Palm Oil Research Institute Malaysia, Kuala Lumpur, pp. 59–64.
- Tuan Noor Maznee, T.I., Norin, Z.K.S., Ooi, T.L., Salmiah, A., Gan, L.H., 2001. Effect of additives on palm-based polyurethane foams. *J. Oil Palm Res.* 13, 7–15.
- Wang, Q., Narita, J., Xie, W., Ohsumi, Y., Kusano, K., Shirai, Y., Ogawa, H.I., 2002. Effects of anaerobic/aerobic incubation and storage temperature on preservation and deodorization of kitchen garbage. *Bioresource Technology*. 84, 213–220.
- Yang, H.-S., Kim, D.-J., Lee, Y.-K., Kim, H.-J., Jeon, J.-Y., Kang, C.-W., 2004. Possibility of using waste tire composites reinforced with rice straw as construction materials. *Bioresource Technol.* 95, 61–65.

SÍNTESIS DE POLIURETANOS A PARTIR DE POLIOLES OBTENIDOS A PARTIR DEL ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO POR TRANSESTERIFICACIÓN CON PENTAERITRITOL**Manuel F. Valero*, Jorge E. Pulido y Álvaro Ramírez**

Grupo de Investigación en Polímeros, Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander A.A. 678, Bucaramanga, Colombia

Zhengdong Cheng

Chemical Engineering Department, Texas A&M University, College Station, 77840, TX, USA

Recebido em 24/4/08; aceito em 20/6/08; publicado na web em 10/11/08

POLYURETHANES SYNTHESIZED OF POLYOLS OBTAINED FROM CASTOR OIL MODIFIED BY TRANSESTERIFICATION WITH PENTAERYTHRITOL. Castor oil was reacted by transesterification with various percentages in mass of pentaerythritol to obtain different esters of pentaerythritol. Alternatively, glycerol was also used instead of pentaerythritol for the same reaction in order to establish comparative reference products. The products of the reactions were characterized by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectroscopy in order to detect and quantify (in terms of the molecular mass and structural information) the components of the products obtained. Analysis for hydroxyl value, acid value, viscosity and specific gravity were used to complete the characterization of the polyols obtained and also of the original castor oil. The polymer characterization was accomplished by tensile stress-strain tests, Shore A hardness, thermogravimetric analysis and chemical resistance to solvents.

Keywords: castor oil transesterification; MALDI TOF mass spectroscopy; polyurethanes.

INTRODUCCIÓN

El aceite de higuera se extrae de la semilla de la planta "*Ricinus communis*" y se caracteriza por ser uno de los pocos aceites vegetales cuya composición es casi la de un solo componente, puesto que el 90% corresponde al triglicérido del ácido ricinoléico. Desde el punto de vista de la innovación, la estructura química del aceite de higuera es de gran interés, porque permite un gran número de reacciones y productos derivados.¹

El uso del aceite de higuera en la síntesis de elastómeros de poliuretano e IPNs ha sido reportado en numerosas investigaciones.²⁻⁴ Estos estudios muestran que se puede obtener un amplio rango de propiedades físicas y mecánicas dependiendo del contenido del poliálcool y el diisocianato. La composición y la relación NCO/OH de los segmentos del poliuretano afectan la estructura, organización y flexibilidad del polímero, y por consiguiente la morfología y las propiedades mecánicas. Sin embargo, los materiales obtenidos a partir del aceite de higuera presentan propiedades como bajo módulo de Young, baja resistencia al rasgado y también baja resistencia a tratamientos a alta temperatura.⁵⁻⁷

Una forma de modificar estas propiedades es la transesterificación del aceite con alcoholes polihidroxílicos para introducir grupos hidroxílicos reactivos. Al aumentar estos grupos se incrementa el grado de entrecruzamiento del poliuretano, por lo que las propiedades del poliuretano cambian. El término transesterificación se usa generalmente para describir una clase

de reacciones orgánicas donde un éster es transformado en otro a través del intercambio del grupo alcoxi.⁸ En la transesterificación de aceites vegetales, un triglicérido reacciona con un alcohol, en presencia de un ácido o base fuerte, produciendo una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol. El proceso total es una secuencia de 3 reacciones consecutivas irreversibles en la cual los di- y monoglicéridos se forman como productos intermedios.

El estudio detallado de la síntesis de poliuretanos e IPNs a partir

del aceite de higuera modificado no ha recibido mucha atención. En la literatura se encuentran publicados trabajos que muestran el uso de glicerol para la transesterificación del aceite de higuera.⁷⁻⁹ Los resultados muestran un incremento en las propiedades tensiles, dureza y resistencia al ataque químico debido a un mayor grado de entrecruzamiento ocasionado por el incremento en el contenido de grupos hidroxilo. Sin embargo, cuando se usa glicerol para la transesterificación, el triglicérido obtenido posee baja estabilidad térmica y es fácilmente descompuesto a altas temperaturas. Esta desventaja se debe a la presencia de átomos de hidrógeno en la posición β relativos a los grupos hidroxilo del glicerol.⁹ Este problema puede solucionarse utilizando otro polialcohol que no contenga átomos de hidrógeno en la posición β , por ejemplo pentaeritritol.

En el presente trabajo se buscó aprovechar el potencial del aceite de higuera mediante reacciones de transesterificación con pentaeritritol para generar un nuevo poliálcool con funcionalidad y estructura química diferente. Se determinaron las propiedades fisicoquímicas de los polioles obtenidos en función de la cantidad de agente modificador utilizado. El trabajo abordó el estudio de los productos de la reacción de transesterificación del aceite mediante espectroscopia de masas MALDI TOF. Esta técnica es de reciente aplicación para caracterizar aceites.¹⁰ Se destaca que su utilización en esta investigación resultó muy adecuada para establecer la composición de los polioles desarrollados. Los polioles obtenidos a partir de la reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol fueron utilizados en la síntesis de poliuretanos. Los poliuretanos obtenidos se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico (TGA), tensión-deformación, dureza Shore A y resistencia al ataque químico.

PARTE EXPERIMENTAL**Materiales**

Aceite de higuera (índice de hidroxilo: 163 mg KOH/g e índice de acidez: 2,33 mg KOH/g) grado USP, distribuido por laboratorios León, Bucaramanga. Pentaeritritol marca Fisher, distribuido por

*e-mail: mfemando4@yahoo.com

Produquímica de Colombia S.A. Los reactivos utilizados para la caracterización fueron de grado analítico marca Aldrich, distribuidos por Arquilab Ltda. Metilen difenil diisocianato (MDI) utilizado en la síntesis de los poliuretanos, marca Aldrich, distribuido por Arquilab Ltda, Bucaramanga.

Métodos

Modificación del aceite de higuera por transesterificación con pentaeritritol

La transesterificación del aceite de higuera usando pentaeritritol se realizó en un balón reactor de cuatro bocas equipado con termómetro, agitador mecánico, atmósfera inerte y condensador de reflujo. El balón reactor se cargó con el aceite de higuera, pentaeritritol y óxido de plomo (PbO), en relación 0.05% (PbO/masa de aceite). El óxido de plomo actúa como catalizador y rompe los enlaces que unen a los ácidos grasos del triglicérido.⁶ Para encontrar las condiciones de reacción se partió de las condiciones reportadas por Prashantha y colaboradores para aceite de higuera transesterificado con glicerol, además de tener en cuenta restricciones como la temperatura de sublimación del pentaeritritol (220 °C).⁷ Se hicieron varios experimentos de síntesis variando la temperatura y tiempo de reacción, y se midió el índice de hidroxilo del poliéter resultante. A partir de estos resultados experimentales iniciales se fijaron como condiciones de reacción 210 °C $\pm$ 5 °C, por 2 h. Se realizó la transesterificación del aceite con pentaeritritol utilizando las composiciones que se describen en la Tabla 3. También, se efectuó la transesterificación del aceite con glicerol (bajo las mismas condiciones), con el fin de comparar los resultados obtenidos en trabajos previos.¹⁰⁻¹³

Síntesis de los elastómeros de poliuretano a partir de los polioles derivados del aceite de higuera modificado con pentaeritritol

El poliéter se mezcló con el metilen difenil diisocianato (MDI) fundido. El producto se agitó por 5 min para obtener una mezcla homogénea. El prepolímero obtenido se sometió a vacío y se vertió en un molde de acero hermético de placas paralelas. El período de curado constó de dos etapas, la primera a temperatura ambiente y la segunda a 90 °C, ambas durante 4 h. Se utilizó para la síntesis de los poliuretanos una relación NCO/OH=0.7.

Caracterización de los polioles

Espectroscopia de masas MALDI TOF

En este trabajo se utilizó espectroscopia de masas tipo MALDI TOF MS *Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight Mass Spectroscopy* con el fin de detectar y caracterizar (en términos de la masa molecular y información estructural) los productos obtenidos a partir de las rutas de modificación del aceite planteadas. La técnica registra los cambios en la velocidad con que viajan las partículas - por un tubo al vacío - y los relaciona con la masa molecular y la carga.

Se utilizó un espectroscopio de masas ABI 4700 TOF-TOF con láser de nitrógeno. Se usó un voltaje de aceleración de 25 kV. Los iones positivos fueron detectados con modo *reflectron* (20 kV). El láser de nitrógeno fue operado a 4 Hz. A una solución de NaCl (el NaCl se adicionó para mejorar la ionización de la mezcla matriz/muestra) se adicionaron la muestra y la solución de la matriz orgánica (se utilizó 2,5-ácido di-hidroxibenzoico (DHB)); la matriz y la muestra se mezclaron en una proporción de 5:2 matriz/muestra. Se depositaron 0.5-1 μ L de muestra en solución (NaCl+mezcla muestra y matriz). El rango de masas utilizado fue entre 100-1500 m/z (masa/carga).⁹

Índice de hidroxilo y valor ácido

Se determinó el índice de hidroxilo de los polioles obtenidos según la norma ASTM D1957-86, con el fin de medir el aumento en el número de grupos OH de los polioles obtenidos a partir de la modificación el aceite de higuera.

El índice de hidroxilo se calculó según la siguiente ecuación:

$$\text{Valor hidroxilo} = \frac{B + ((S * A) / C) - V}{S} * 56.1 \quad [\text{mg KOH} / \text{g muestra}] \quad (1)$$

donde: A = Solución de KOH requerida para la titulación del valor ácido (mL); B = Solución de KOH requerida para la titulación del blanco (mL); C = Muestra usada para el valor ácido (g); V = Solución de KOH requerida para la titulación de la muestra acetilada (mL); S = Muestra usada para la acetilación (g).

Se determinó el índice de acidez según la norma ASTM D4662-87, con el fin de medir los constituyentes ácidos del poliéter obtenidos en la transesterificación. La acidez (contenido de ácidos grasos libres) del aceite es una medida del grado en que la hidrólisis ha liberado a los ácidos grasos de su enlace éster con una molécula de glicérido original. En parte es por esto que la acidez se conoce comúnmente como el porcentaje de contenido de ácidos grasos libres (FFA en ingles). Cuando hay mezclas de aceites involucrados - como en el caso actual - se prefiere usar el valor ácido (VA) que se define como el número de mg de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos libres en un gramo de muestra.

Viscosidad y gravedad específica

La viscosidad fue medida en un viscosímetro Brookfield, modelo DV - III + Rheometer, a 200 rpm, utilizando aguja tamaño 31 y la gravedad específica se determinó según la norma ASTM D792-86.

Caracterización de los poliuretanos

Resistencia al ataque químico

Se evaluó según norma ASTM D543-67. Las muestras tomadas fueron cilindros de 1.6 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor. Los reactivos usados para tal fin fueron: acetona, agua destilada (a temperatura ambiente y a 70 °C), tolueno, amoníaco comercial, ácido clorhídrico al 10%, gasolina y tetracloruro de carbono. Las muestras se sumergieron en cada solvente por 7 días. Durante este tiempo se registraron cambios en la superficie de las muestras. Al final de los 7 días las muestras se secaron y se removió el exceso de solvente. Las muestras permanecieron durante 24 h en un desecador. Este procedimiento se llevó a cabo en al menos 3 muestras de cada material. El porcentaje de absorción fue calculado usando la siguiente ecuación:¹²

$$\% \text{Hinchamiento} = \frac{mt - mi}{mi} * 100 \quad (2)$$

donde: mt = masa de la muestra en el tiempo t (7 días en este caso) y mi = masa de la muestra inicial

Análisis termogravimétrico (TGA)

El comportamiento térmico de las muestras se investigó por termogravimetría (la masa de una sustancia es medida como una función de la temperatura mientras la sustancia es sujeta a un programa de temperatura controlada). El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en una termobalanza TA 2050 TGA. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min en un intervalo de temperatura entre 25-700 °C. Los ensayos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno

Tensión-deformación y dureza shore A

Las pruebas de resistencia a tensión se realizaron en una máquina de tensión universal INSTRON. Se utilizaron mordazas cilíndricas que sostenían la muestra. La velocidad de prueba fue 0.2 in/min a una temperatura 19 +/- 2 °C, según la norma ASTM D638. Las dimensiones de la muestra fueron láminas de 40 mm * 6 mm * 3 mm. Para cada muestra de 3 a 5 replicas fueron evaluadas en las mismas condiciones. La dureza de los materiales se determinó según la norma ASTM D785. Se determinó utilizando un durómetro shore A con punzón, y se tomaron medidas en al menos 10 puntos dentro de la lámina del material.

RESULTADOS Y DISCUSION

Caracterización de polioles

Espectroscopia de masas MALDI TOF

En la Figura 1 se observa el espectro de masas MALDI TOF del aceite de higuera sin modificación. La Tabla 1 muestra la masa observada y la masa calculada de todos los componentes identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF del aceite de higuera. El principal pico que aparece a 955.65 m/z corresponde a la tri-ricinoleína, el más abundante triglicérido del aceite de higuera. Los picos de mediana intensidad entre un m/z de 675 y 600 corresponden al diglicérido del ácido ricinoleico. Se observa un pico de mediana intensidad a 374 m/z que corresponde al monoglicérido del ácido ricinoleico.

También aparecen dos picos de mediana intensidad a 271 y 220 m/z que corresponden al ácido esteárico y al ácido palmítico, respectivamente, menos dos moléculas de agua (pérdida del grupo OOH). Los picos entre 100 y 200 m/z posiblemente son compuestos minoritarios del aceite de higuera. Esta conjetura fue validada, ya que estos picos permanecen inmodificables después de la transesterificación (obsérvese en el segundo espectro del polioli 1, como estos picos se repiten, exactamente al mismo m/z). Finalmente se observan algunos picos de baja intensidad que corresponden a triglicéridos de ésteres de ácidos grasos en los cuales una cadena de ácido ricinoleico es reemplazada por una cadena de algún componente minoritario del aceite de higuera, como el ácido linoleico o el oleico.^{9,10}

Las fracciones en masa de los componentes del aceite de higuera son las siguientes: 77% tri-ricinoleína, 14% di-ricinoleína, tri-ricinoleína + di-ricinoleína y 9% de componentes minoritarios del aceite de higuera. Los resultados indican que cerca del 91% del aceite corresponde a los glicéridos del ácido ricinoleico.

En la Figura 2 se encuentra el espectro para el polioli 1. Se ob-

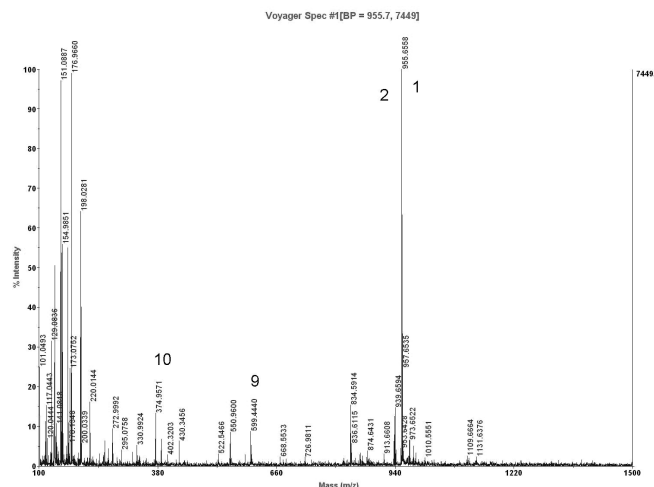


Figura 1. Espectro de masas del aceite de higuera sin modificar

serva un pico de muy baja intensidad a 955 m/z, correspondiente al triglicérido del ácido ricinoleico; en contraste, crecen en intensidad los picos correspondientes al diglicérido y al monoglicérido para valores m/z de 675 y 395 respectivamente. Aparecen dos picos de mediana intensidad a valores m/z de 719 y 411, relacionados con el di-ricinoleato de pentaeritritol y el mono-ricinoleato de pentaeritritol. Se observan picos de baja intensidad a 439, 403 y 344 que corresponden al mono-ricinoleato de pentaeritritol + Na, mono-ricinoleato de pentaeritritol + Na-2H₂O y mono-ricinoleato de pentaeritritol - 4H₂O. Los componentes identificados del espectro se muestran en la Tabla 2. La aparición de estos picos evidencia la transesterificación del aceite con el pentaeritritol.

Las fracciones en masa de los productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol fue la siguiente: aproximadamente 0% tri-ricinoleína, 20.8% di-ricinoleína, 40.5% mono-ricinoleína, 8.5% di-ricinoleato de pentaeritritol, 21.2% mono-ricinoleato de pentaeritritol y 9% componentes minoritarios (permanecen invariantes después de la reacción transesterificación, debido a la ausencia de grupos OH en estos componentes).

Esquema de la reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol

En el esquema de la Figura 3 se muestran los productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol. Se encontró que, entre los ricinoleatos de pentaeritritol, el

Tabla 1. Componentes individuales identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF del aceite de higuera

Número	Estructura	m/z Observada	m/z Calculada	Intensidad
1	tri-ricinoleína + Na + H	957.649	956	0.79
2	tri-ricinoleína + Na	955.6479	955	0.95
3	tri-ricinoleína + Na + H - H ₂ O	939.6531	938	0.165
4	tri-ricinoleína + Na + H ₂ O	937.6385	937	0.28
5	tri-ricinoleína - H ₂ O	913.6388	914	0.08
6	tri-ricinoleína + H - 3 H ₂ O	879.6540	879	0.03
7	di-ricinoleína + Na	675.4475	675	0.05
8	di-ricinoleína + H - 2 H ₂ O	617.4396	617	0.05
9	di-ricinoleína + H - 3 H ₂ O	599.4442	599	0.17
10	mono-ricinoleína + H	374.9571	373	0.14
11	Ácido esteárico + Na - 2*H ₂ O	272.9992	271	0.085
12	Ácido palmítico - 2*H ₂ O	220.0144	220.4	0.15

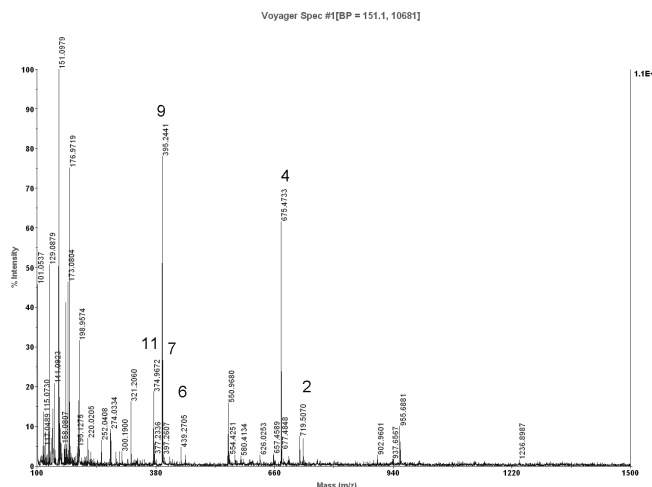


Figura 2. Espectro de masas del poliol 1, por MALDI TOF en el rango de 100-1500 m/z

más abundante es el mono-ricinoleato y que entre los glicéridos del ácido ricinoleico el más abundante, es el monoglicérido del ácido ricinoleico.

Índice de hidroxilo y valor ácido

En la Figura 4 se muestran los valores del índice de hidroxilo para los polioles obtenidos con diferente adición del tipo de modificador (pentaeritritol o glicerina) usado en la transesterificación del aceite de higuera, con respecto al porcentaje de agente modificador. Los resultados del índice de hidroxilo de los polioles obtenidos a través de la modificación del aceite con glicerol coinciden con los obtenidos en trabajos previos.¹¹ Se alcanzaron valores más altos del índice de hidroxilo cuando el aceite se modificó con pentaeritritol. Este resultado se debe a que los productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuera con glicerol contienen 3 grupos OH;¹³ mientras que, los productos de la reacción de transesterificación del aceite con pentaeritritol poseen una funcionalidad de 4 o incluso mayor (ver ésteres de pentaeritritol, Figura 3).

En la Figura 4 también se observa que el índice de hidroxilo de los polioles Penta aumenta a medida que se incrementa el porcentaje de pentaeritritol; sin embargo, los polioles que contenían un porcentaje superior al 6% presentaban un precipitado. Este preci-

pitado se analizó utilizando espectroscopia de infrarrojos FTIR y se encontró que era pentaeritritol sin reaccionar, por lo que solamente se sintetizaron polioles hasta un porcentaje máximo de pentaeritritol del 6%. Para los polioles obtenidos a partir del aceite modificado con glicerol – polioles Glice – se observa que índice de hidroxilo aumenta en función de la cantidad de agente modificador hasta un porcentaje del 6%. Para porcentajes superiores al 6% el índice de hidroxilo de los polioles no varía significativamente.

La acidez del aceite es una medida del grado en que la hidrólisis ha liberado a los ácidos grasos de su enlace éster con una molécula de glicérido original. Cuando hay mezclas de aceites involucrados – como en el caso nuestro – se prefiere usar el valor ácido (VA) que se define como el número de mg de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar los ácidos libres en 1 g de muestra. Se encontró que no existe una diferencia significativa – según la norma ASTM D4662-87 – en el valor ácido de los polioles obtenidos del aceite modificado con pentaeritritol y glicerol. Este resultado puede deberse a que la cantidad de ácidos libres del aceite de higuera no cambia durante la transesterificación (el resto de ácidos grasos del aceite de higuera como el ácido linoleico, el ácido palmítico y el ácido oleico no poseen grupos –OH en su estructura). Los valores se reportan en la Tabla 3.

Los resultados obtenidos en este estudio, cuando el aceite de higuera se modificó con glicerol, son consistentes con los resultados disponibles en la literatura.⁸

Viscosidad y gravedad específica

Los valores de viscosidad y gravedad específica de los polioles obtenidos por transesterificación, en función de la cantidad de agente modificador empleado, se reportan en la Tabla 3. La viscosidad de los polioles obtenidos mediante la modificación del aceite con pentaeritritol se incrementa a medida que aumenta la cantidad de pentaeritritol. Mientras que la viscosidad de los polioles obtenidos por la modificación del aceite con glicerol aumenta inicialmente, pero luego permanece aproximadamente constante; el incremento en la viscosidad puede ser atribuido a la presencia de grupos polares que aumentan las interacciones entre las moléculas. La gravedad específica de los polioles obtenidos aumentó en comparación con la del aceite de higuera sin modificar. La gravedad específica de los polioles Penta es mayor que para los polioles Glice; este comportamiento obedece a que la densidad del pentaeritritol es mayor que la densidad del glicerol. Los valores reportados de gravedad específica de los polioles se encuentran en el intervalo entre 0.955 y 0.980.

Tabla 2. Componentes individuales identificados por espectroscopia de masas MALDI TOF del poliol 1

Número	Estructura	m/z Observada	m/z Calculada	Intensidad
1	tri-ricinoleína +Na	956.6736	955	0.03
2	di-ricinoleato de pentaeritritol + Na	719.4822	719	0.1
3	di-ricinoleato de pentaeritritol + Na + H	720.5450	720	0.05
4	di-ricinoleína +Na	675.4583	675	0.5
5	di-ricinoleína + H - H ₂ O	657.4527	657	0.05
6	mono-ricinoleato de pentaeritritol + Na	439.2469	439	0.06
7	mono-ricinoleato de pentaeritritol	411.2016	416	0.12
8	mono-ricinoleato de pentaeritritol + Na – 2H ₂ O	405.0971	403	0.05
9	mono-ricinoleína + Na	395.2292	395	0.99
10	mono-ricinoleína + H	374.9695	373	0.08
11	mono-ricinoleato de pentaeritritol + Na – 4H ₂ O	342.6783	344	0.05
12	Ácido esteárico + Na – 2*H ₂ O	272.9992	271	0.085
13	Ácido palmítico –2* H ₂ O	220.0144	220.4	0.15

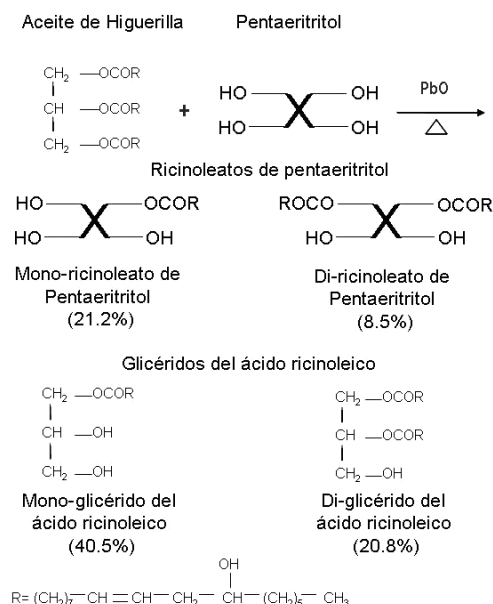


Figura 3. Productos de la reacción de transesterificación del aceite de higuierilla usando pentaeritritol (el valor entre paréntesis indica la fracción en masa de cada componente estimada por espectroscopia de masas MALDI TOF)

Caracterización de poliuretanos

En la Figura 5 y Figura 6 se observan los esquemas de la reacción de obtención del poliuretano a partir del aceite de higuierilla sin modificar y a partir del polirol obtenido por transesterificación del aceite de higuierilla con pentaeritritol, respectivamente. En los esquemas se evidencia que al cambiar la estructura química del polirol se modifica la estructura poliuretano. También, se observa en la Figura 6 la forma como se establecen los enlaces tipo puentes de hidrógeno entre los segmentos del poliuretano (interacciones intra- e inter-moleculares dentro de la matriz del polímero entre los grupos carbonilo C=O del grupo éster y los hidrógenos del grupo -NH-), aspecto amplificado que se muestra en la Figura 7.

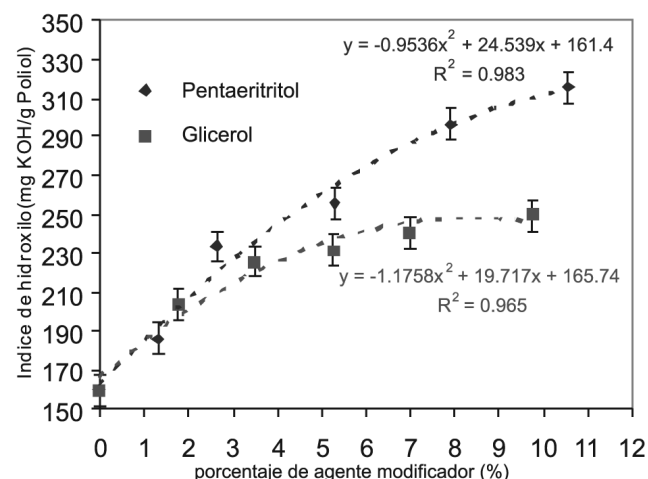


Figura 4. Índice de hidroxilo del aceite de higuierilla y los polioles obtenidos por transesterificación con pentaeritritol (polioles Penta) y glicerina (polioles Glice)

Resistencia al ataque químico

Los resultados del ensayo de resistencia química de los poliuretanos sintetizados frente a diferentes solventes se determinó que todos los poliuretanos obtenidos muestran resistencia a ácidos y bases (hinchamiento bajo en: ácido clorhídrico al 10%, ácido acético e hidróxido de sodio al 10%); se determinó que los poliuretanos no se ven afectados cuando son inmersos en agua bajo el tiempo específico de la prueba. También se pudo determinar que los poliuretanos presentaban el mayor grado de hinchamiento en acetona, atribuible a la polaridad de este solvente.

Se observa en la Figura 8 el porcentaje de hinchamiento de los poliuretanos sintetizados a partir del aceite modificado con pentaeritritol. Todos los poliuretanos presentaron el mayor grado de hinchamiento en acetona atribuible a la polaridad de este solvente. El máximo hinchamiento lo presentó el poliuretano obtenido del Penta 0 (PU-P0-0.7), mientras que el mínimo lo registró el poliuretano obtenido del Penta 2 (PU-P2-0.7). Al incrementar la funcionalidad

Tabla 3. Índice de hidroxilo, índice de acidez, viscosidad y gravedad específica de los productos obtenidos en función de la concentración de agente modificado (pentaeritritol o glicerina)

Nombre del polirol	Porcentaje en masa de agente modificador (%)	Índice de hidroxilo (mg KOH/g muestra)	Índice de acidez (mgKOH/ gmuestra)	Viscosidad ^a (cp)	Densidad ^b (g mL ⁻¹)
Pentaeritritol					
Penta 0 (P0)	1.32	191 ± 3	1.05 ± 0.03	572 ± 5	0.958 ± 0.004
Penta 1 (P1)	2.64	236 ± 3	0.71 ± 0.03	732 ± 5	0.966 ± 0.004
Penta 2 (P2)	5.28	250 ± 3	0.80 ± 0.03	835 ± 5	0.971 ± 0.004
Penta 3 (P3)	7.92	297 ± 3	1.22 ± 0.03	924 ± 5	0.977 ± 0.004
Penta 4 (P4)	10.56	315 ± 3	1.08 ± 3	992 ± 5	0.980 ± 0.004
Glicerina					
Glice 1 (G1)	1.75	201 ± 3	0.52 ± 0.03	660 ± 5	0.965 ± 0.004
Glice 2 (G2)	3.5	219 ± 3	0.47 ± 0.03	668 ± 5	0.965 ± 0.004
Glice 3 (G3)	5.25	222 ± 3	0.38 ± 0.03	649 ± 5	0.968 ± 0.004
Glice 4 (G4)	7.00	241 ± 3	0.43 ± 0.03	636 ± 5	0.973 ± 0.004
Glice 5 (G5)	9.75	250 ± 3	0.51 ± 0.03	640 ± 5	0.980 ± 0.004

^aLa viscosidad fue medida a 200 rpm, con aguja #34, cámara 13R y una temperatura de 20 ± 3 °C; ^bpara determinar la densidad se utilizó un picnómetro de 1mL y posteriormente la muestra se pesó en una balanza digital a una temperatura de 25 ± 3 °C. (Densidad del agua 1 g mL⁻¹).

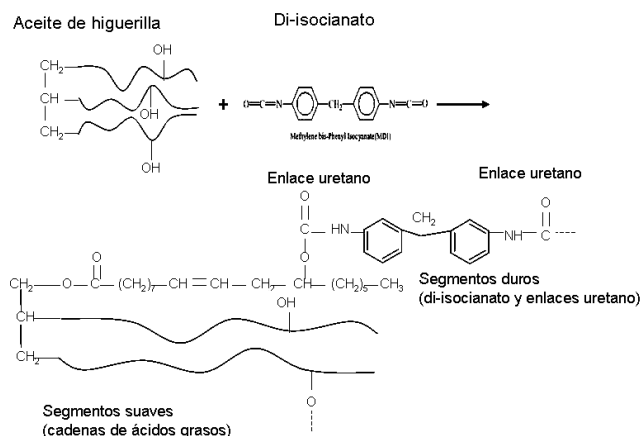


Figura 5. Esquema de obtención de la red de poliuretano a partir del aceite de higuerrilla

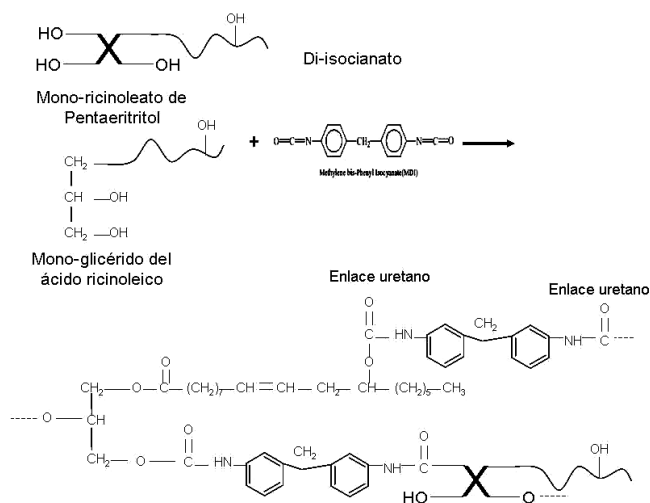


Figura 6. Esquema de obtención de la red de poliuretano a partir de los polioles obtenidos del aceite de higuerrilla modificado por transesterificación

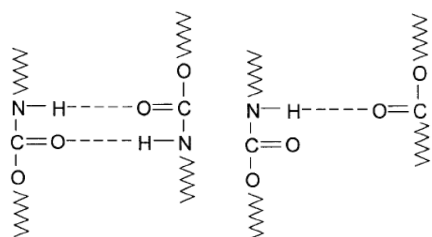


Figura 7. Posibles puentes de hidrógeno entre segmentos que contienen grupos uretano y entre segmentos que contienen grupos uretano y segmentos que contienen grupos ésteres

del poliol utilizado en la síntesis del PU disminuye la capacidad de penetración del solvente a la matriz del polímero. Al aumentar la densidad de entrecruzamiento del material, como respuesta al aumento de la funcionalidad del poliol, el material alcanza el equilibrio dinámico a un menor volumen de hinchamiento.

Tensión-deformación y dureza shore A

Los datos obtenidos de tensión de ruptura, elongación de ruptura, módulo de Young y dureza de los poliuretanos obtenidos del aceite

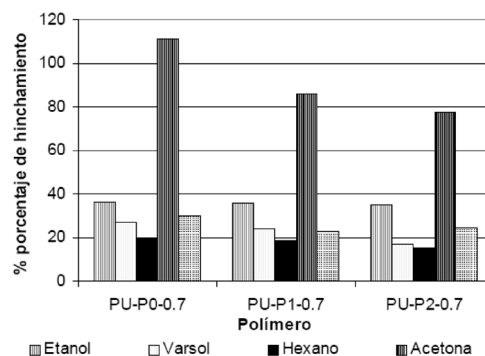


Figura 8. Porcentaje de hinchamiento de los poliuretanos sintetizados a partir del aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol

de higuerrilla sin modificar y el modificado por transesterificación con pentaeritritol y glicerol se reportan en la Tabla 4. Se observa un incremento en el módulo de elasticidad y la tensión de ruptura, a medida que se utiliza - para la síntesis del material - un poliol de mayor índice de hidroxilo. El incremento en los valores de la tensión de ruptura y módulo de Young fue: de 1960 y 226 KPa para el poliuretano obtenido del aceite de higuerrilla sin modificar (PU-CO-0.9), hasta 7323 y 1120 KPa para el poliuretano obtenido del poliol 2 (PU-P2-0.7), respectivamente. Se encontró la dureza es mayor para los poliuretanos obtenidos a partir de polioles del aceite de higuerrilla modificado con pentaeritritol. Éste comportamiento se debe a que al aumentar la cantidad de grupos -OH del aceite de higuerrilla por transesterificación aumenta la rigidez del material debido al incremento en la densidad de entrecruzamiento del poliuretano.

Análisis termogravimétrico (TGA)

Del análisis termogravimétrico se puede establecer que todos los poliuretanos sintetizados a partir del aceite de higuerrilla y partir de los polioles obtenidos por transesterificación del aceite son térmicamente estables por debajo de los 200 °C (pérdida aproximada de peso entre un 2-4 %) y se descomponen completamente cerca de los 550 °C. En los termogramas se presentan tres regiones de degradación. En la primera región, de 160 a 330 °C, hay una pérdida de aproximadamente el 10% en peso del material que corresponde a pérdida de humedad, hidrocarburos alifáticos lineales del aceite de higuerrilla y oligómeros. En segunda región comprendida entre 340 y 450 °C existe una pérdida cercana al 40% en peso. Esta pérdida se debe a la volatilización de las ramificaciones presentes en las moléculas que se encuentran formando los enlaces uretano (secciones de ácidos, ésteres o isocianato que están unidos a la red principal,

Tabla 4. Propiedades mecánicas de los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuerrilla modificado por transesterificación

Poliuretano	σ (KPa) ^a	ϵ (%) ^b	E (KPa) ^c	Dureza Shore A
PU-P2-0.7 ^f	7323 ± 4.9	224.6 ± 8.4	1120 ± 6.9	64 ± 2
PU-P1-0.7 ^f	5428 ± 3.6	219.7 ± 7.7	818 ± 5.6	60 ± 2
PU-P0-0.7 ^f	4573 ± 3.1	229.5 ± 6.8	754 ± 5.1	50 ± 2
PU-G3-0.7 ^f	3141 ± 3.6	249.0 ± 6.5	377 ± 4.6	50 ± 2
PU-G2-0.7 ^f	1960 ± 3.0	244.1 ± 7.3	226 ± 4.0	48 ± 2
PU-G1-0.7 ^f	1163 ± 3.1	214.8 ± 6.5	258 ± 4.1	38 ± 2
PU-CO-0.9 ^e	553 ± 3.1	161.1 ± 9.2	201 ± 5.1	38 ± 2

^a Tensión de ruptura, ^b Elongación de ruptura, ^c Módulo de Young,

^e relación NCO/OH = 0.7 y ^f relación NCO/OH = 0.9

pero que no alcanzaron a reaccionar), así como compuestos de peso molecular promedio. Finalmente, en la tercera región se da la descomposición de las redes de poliuretano (rompimiento de enlaces uretano). Se observa también que la velocidad de degradación en la tercera región es mayor para el PU-P0-0.7 para el PU-P1-0.7. Este resultado puede ser atribuible a que al aumentar la funcionalidad del polioliol se obtiene un poliuretano con una estructura de red más densa, por lo que el proceso de degradación de la red de poliuretano es más lento. Los resultados se muestran en la Figura 9(a) y Figura 9(b), respectivamente.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron evidencias concluyentes de la transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol mediante el análisis por espectroscopia de masas MALDI TOF, en donde se muestra la obtención de un nuevo polioliol. Las fracciones en masa de los productos de la reacción fue la siguiente: Aprox. 0% tri-ricinoleína, 20.8% di-ricinoleína, 40.5% mono-ricinoleína, 8.5% di-ricinoleato de pentaeritritol, 21.2% mono-ricinoleato de pentaeritritol y 9% componentes minoritarios. Se determinó que los polioliol obtenidos por transesterificación del aceite con pentaeritritol poseen una mayor funcionalidad hidrofílica que el aceite modificado por transesterificación con glicerol y el aceite sin modificar.

Se determinó que los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado por transesterificación con pentaeritritol poseen un mayor esfuerzo tensil y dureza Shore A que los homólogos obtenidos a partir del aceite de higuera modificado con glicerol y los obtenidos a partir del aceite de higuera original. Los ensayos de hinchamiento mostraron que al aumentar el porcentaje de pentaeritritol utilizado en la transesterificación del aceite el porcentaje de hinchamiento del poliuretano obtenido, debido a que al aumentar la funcionalidad del polioliol utilizado en la síntesis aumenta la densidad de entrecruzamiento del poliuretano.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue financiado en Colombia por Sena-Colciencias, a través del soporte al proyecto de investigación identificado con el código 1102-08-12731; este trabajo fue presentado por el Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander, en la línea de investigación sobre Desarrollo de Materiales con Aplicación Tecnológica. Los autores agradecen al Prof. Z. Cheng de la Universidad Texas A&M por la ayuda en la realización de ensayos y pruebas de caracterización.

REFERENCIAS

1. Sperling L. H.; Mishra V.; *Polymers for Advanced Technologies* **1996**, 7, 197.
2. Kumar, V. G.; Rama, R. M.; Guruprasad, T. R.; Rao, K. V. C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 34, 1803.
3. Patel, P.; Suthar, B.; *Polym. J.* **1987**, 23, 399.
4. Ngoc, B. T.; Vialle, J.; Quang, T. P.; *Polymer* **1997**, 38, 2467.
5. Somani, K.; Kansara, S.; Parmar, R.; Patel, N.; *Int. J. Polym. Mater.* **2004**, 53, 283.
6. Sanmathi, C. S.; Prasannakumar, S.; Sherigara, B. S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94, 1029.
7. Prashantha P.; Vasanth, K.; Kumar, P.; Sherigara, B.S.; Prasannakumar, S.; *Bull. Mater. Sci.* **2001**, 24, 535.
8. Athawale, V.; Kolekar, S.; *Eur. Polym. J.* **1998**, 34, 1447.
9. Kaushik, A.; Paramjit, S.; *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2005**, 10, 373.
10. Stübiger, G.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; *Phytochem. Anal.* **2003**, 14, 337.
11. Valero, M. F.; Pulido, J. E.; Ramírez, A.; Cheng, Z.; *Revista Ingeniería e Investigación* **2007**, 27, 51.
12. Valero, M. F.; Pulido, J. E.; Ramírez, A.; Cheng, Z.; *Revista de Ingeniería Universidad de Antioquia* **2007**, 39, 100.
13. Valero, M. F.; Pulido, J. E.; Ramírez, A.; Cheng Z.; *Revista Iberoamericana de Polímeros* **2007**, 8, 220.